

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID
ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR



PROYECTO FIN DE CARRERA
INGENIERÍA INDUSTRIAL

**Estudio de la Formación de la Fase Líquida en
Aleaciones Ti-Ni Obtenidas por Pulvimetalurgia**

AUTOR:	María Fernández Álvarez-Robles
TUTOR:	Elena Gordo Odériz
DIRECTOR:	Miguel de Dios Pérez

DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA

Leganés, Julio 2016

AGRADECIMIENTOS

Llegados a este punto sólo puedo dar las gracias al Departamento de Ciencia de Materiales y más en concreto al Grupo de Tecnología de Polvos, a todos los que forman parte de él, por vuestro buen hacer y siempre estar dispuestos a ayudar en lo que fuera. Pero el agradecimiento más sentido es para Elena y Miguel, tutora y director del proyecto, por hacer que este trabajo merezca la pena, gracias por vuestra dedicación y disponibilidad siempre, he aprendido mucho de vosotros y sobretodo he aprendido a valorar el trabajo que desempeñáis, muchas gracias.

Para terminar sólo tengo palabras de agradecimiento a mi familia que, aunque se ha hecho esperar este momento, siempre habéis estado animándome y acompañándome en este largo camino, esto va por todos vosotros. Al final, todo llega y todo pasa.

ÍNDICE

RESUMEN	3
ABSTRACT	4
1. INTRODUCCIÓN	5
1.1 INTRODUCCIÓN AL TITANIO	5
1.1.1 Propiedades básicas del titanio	6
1.1.2 Estructuras cristalinas del titanio	7
1.1.3 Clasificación de aleaciones del titanio	8
1.1.4 Producción convencional del titanio	9
1.2 PULVIMETALURGIA DEL TITANIO	10
1.2.1 Polvo de titanio y su obtención	12
1.2.2 Procesamiento del titanio por pulvimetalurgia	14
1.2.2.1 Compactación en frío y sinterización	15
1.2.2.2 Compactación isostática en caliente (HIP)	16
1.3 ALEACIONES DE TITANIO	17
1.3.1 Aleaciones de titanio-hierro	18
1.3.2 Aleaciones de titanio-níquel	22
2. MOTIVACIONES	26
3. MÉTODO EXPERIMENTAL	30
3.1 COMPOSICIONES A ESTUDIAR	30
3.2 MATERIALES DE PARTIDA	30
3.3 ESQUEMA DEL PROCESO EXPERIMENTAL	33
3.4 PROCESOS DE OBTENCIÓN	34
3.4.1 Mezcla	34
3.4.2 Compactación	35
3.4.3 Sinterización	35
3.5 TÉCNICAS DE SINTERIZACIÓN	35
3.5.1 Propiedades físicas y químicas	35

PROYECTO FIN DE CARRERA: ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE LA FASE LÍQUIDA EN
ALEACIONES Ti-Ni OBTENIDAS POR PULVIMETALURGIA

3.5.2	Análisis térmico	38
3.5.3	Análisis microestructural	38
3.5.4	Análisis por difracción de Rayos X (DRX)	39
3.5.5	Microdureza	39
4.	RESULTADOS	40
4.1	PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS	40
4.1.1	Densidad y porosidad	40
4.1.2	Contenido en oxígeno	43
4.1.3	Variación dimensional	44
4.1.4	Variación másica	45
4.2	ANÁLISIS TÉRMICO	46
4.2.1	Ti-10%wt Ni	48
4.2.2	Ti-15%wt Ni	49
4.2.3	TiH ₂ -10%wt Ni	51
4.2.4	TiH ₂ -15%wt Ni	52
4.3	ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL	53
4.3.1	Ti-10%wt Ni	54
4.3.2	Ti-15%wt Ni	56
4.3.3	TiH ₂ -10%wt Ni	59
4.3.4	TiH ₂ -15%wt Ni	61
4.4	ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	64
4.4.1	Ti-10%wt Ni	64
4.4.2	Ti-15%wt Ni	64
4.4.3	TiH ₂ -10%wt Ni	65
4.4.4	TiH ₂ -10%wt Ni	66
4.5	ANÁLISIS POR MICRODUREZA	67
5.	CONCLUSIONES	69
6.	FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	71
7.	REFERENCIAS	72

RESUMEN

El titanio procesado por pulvimetalurgia requiere de elevadas temperaturas de sinterización para obtener bajos niveles de porosidad, lo que conlleva un aumento en el tamaño de grano y contaminación. La introducción de fase líquida ha sido una estrategia poco explorada.

En este proyecto se estudian dos composiciones de titanio con adición del 10% y del 15% en masa de níquel en las que se forma fase líquida y se estudian las condiciones de sinterización y caracterización de los materiales obtenidos.

También se estudia el uso de polvo de hidruro de titanio en comparación al uso de polvo de sólo titanio y el papel que juega durante la sinterización el proceso de descomposición del hidruro, la dehidrogenización.

A9BSTRACT

Titanium powder metallurgy processing requires high sintering temperatures for low porosity, which entails an increase in size grain and contamination. The introduction of liquid phase has been a strategy bit explored.

In this project two compositions are studied, titanium with an addition of 10% and 15% by weight of nickel where the liquid phase is formed and study the sintering conditions and characterization of the materials obtained.

The use of titanium hydride is also studied and the role during the sintering of the decomposition process of hydride.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 INTRODUCCIÓN AL TITANIO

El titanio es un material relativamente nuevo en el campo de la ingeniería en comparación a otros metales como el cobre, el acero o el aluminio ya que su desarrollo en la industria se centra a mediados del siglo XX. Esto es debido principalmente a la alta afinidad del titanio con elementos atmosféricos, en particular con el oxígeno, que disminuyen las propiedades de ductilidad y tenacidad además de afectar los métodos de procesado. A pesar de que las propiedades mecánicas y la resistencia a corrosión del titanio son superiores a las de los aceros o las aleaciones de aluminio, hoy en día es un metal poco empleado en la industria se emplea principalmente en las industrias aeroespacial, militar, médica y deportiva, donde la necesidad de materiales con propiedades excepcionales, el alto rendimiento de los sistemas y el alto valor añadido de los productos, justifican el coste del material debido a su alto coste derivado tanto de la dificultad para obtener el metal a partir de sus óxidos como por su procesado. Actualmente el mercado del titanio está dominado por la industria aeronáutica y aeroespacial, que es la principal consumidora, y que demanda la mitad de lo que se produce. Este hecho hace que el metal tenga grandes variaciones de precio dependiendo del ciclo económico del sector aeroespacial lo que dificulta su entrada en la industria tradicional.

La alta reactividad del titanio exige la realización de controles minuciosos en cada una de las fases de fabricación, por lo que la disminución del número de etapas de procesado permitiría reducir drásticamente el coste de fabricación del componente final. Por esto la pulvimetalurgia juega un papel importante en este caso porque evita o minimiza los desperdicios de material durante el procesado y prescinde de etapas de mecanizado, cuestiones que son claves para optimizar el coste de fabricación de piezas de titanio. Además, la pulvimetalurgia permite el diseño de composiciones que pueden ser difíciles de obtener por metalurgia convencional, debido a la homogeneidad microestructural que se obtiene tras la sinterización. De esta manera se previene la segregación de los elementos de aleación y se posibilita su adición mediante polvos de muy diferentes características. Por otra parte, el procesado de los materiales a temperaturas por debajo de las de fusión, previene o minimiza la interacción del titanio con los útiles de fabricación, con los que éste suele reaccionar, provocando la contaminación del material. Estas características hacen que la pulvimetalurgia se identifique como un proceso eficiente, de alta productividad, con ahorro de energía y materias primas. [1, 2, 3,4]

1.1.1 Propiedades básicas del titanio

El titanio es conocido por sus excelentes propiedades, entre las que destacan:

- Baja densidad, cuyo valor está en torno a 4,5g/cm³, que le hace un 40% más ligero que el acero y hasta un 50% menor que el níquel y cobre, dando valores más altos en sus propiedades mecánicas que las de muchos aceros. [5]
- Alta resistencia específica, la más elevada entre todas las familias de metales, aunque a partir de los 530°C los aceros y superaleaciones tienen mejor comportamiento. [6]
- Alta resistencia a corrosión, superando a los aceros inoxidable y a las aleaciones de aluminio en la mayoría de los entornos agresivos. El titanio posee una alta reactividad superficial, lo que provoca que se contamine por contacto con otros materiales. Esta afinidad origina la rápida formación de una capa superficial de óxido muy impermeable y por lo tanto protectora de TiO₂ que proporciona, por debajo de 535 °C, una excelente resistencia frente a la corrosión [7].
- Biocompatibilidad, que le hace apto para ser empleado en prótesis e implantes en el cuerpo humano [8].

Las principales propiedades físicas y mecánicas del Ti elemental se muestran en la Tabla 1.1, se debe tener en cuenta que muchas de las propiedades del titanio varían notablemente con la pureza del mismo, por lo que los datos representados son orientativos.

Tabla 1.1- Propiedades del titanio [9,10]

Densidad	4,51 g/cm ³
Punto de fusión	1668 ± 10 °C
Punto de ebullición	3260 °C
Conductividad térmica	11,44 W/mK
Dureza	100 HV
Resistencia a tracción	240 MPa
Módulo de elasticidad	115 GPa - 120 GPa
Coefficiente de Poisson	0,33 - 0,361
Coefficiente de expansión térmica	8,41 · 10 ⁻⁶ °C ⁻¹
Conductividad eléctrica	3% IACS* (donde Cu=100% IACS*)
Resistividad eléctrica	420 nΩm

*IACS: International Annealed Copper Standard

1.1.2 Estructuras cristalinas del titanio

El titanio es el único metal ligero que presenta dimorfismo, ya que en estado puro presenta una transformación alotrópica a 882°C, cambiando de una estructura cristalina hexagonal compacta (fase α) a una estructura cúbica centrada en el cuerpo (fase β). Lo cual permite obtener un amplio espectro de composiciones, microestructuras y con ello propiedades mecánicas. En la Fig.1 se muestran las dos estructuras.

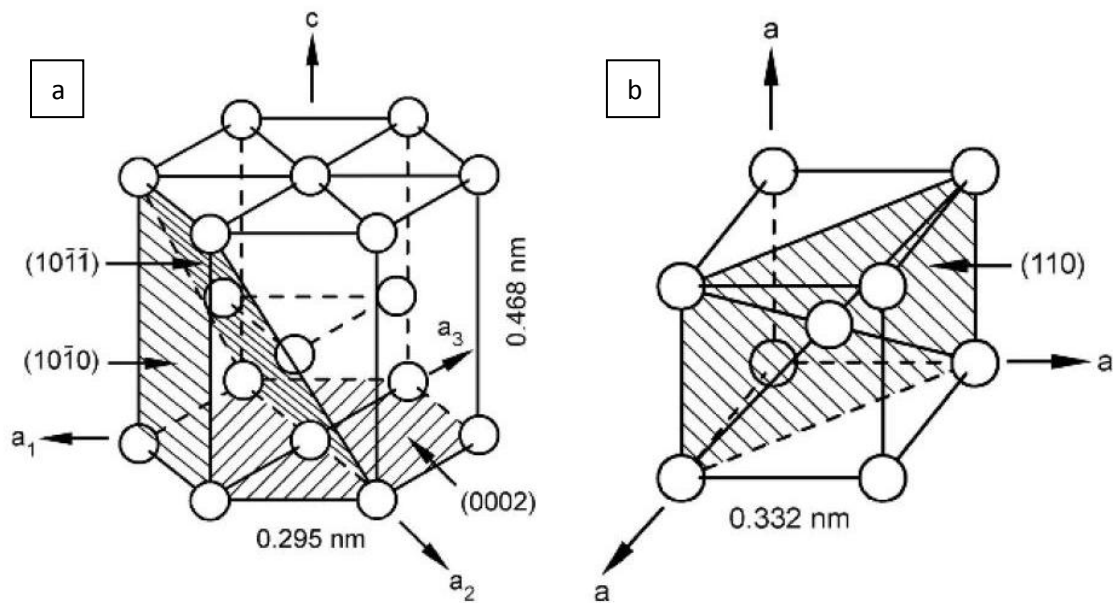


Fig. 1.1- Estructura cristalina del titanio: (a) Titanio α : estructura hexagonal compacta, (b) Titanio β : estructura cúbica centrada en cuerpo [11]

Esta transformación posibilita la obtención de aleaciones con microestructuras del tipo α , β o $\alpha + \beta$, dependiendo de los elementos aleantes que estabilizan una u otra fase.

Los elementos de aleación cambian la temperatura de la transformación alotrópica y pueden dividirse en cuatro grupos, α -estabilizadores (Al, O, N, C), β -estabilizadores, que se a su vez se subdividen en: β -isomorfos (V, Mo, Nb, Ta) y β -eutectoide (Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Si) y neutralizadores (Zr, Sn). Ciertas adiciones como las de estaño producen un endurecimiento por solución sólida sin afectar la temperatura de transformación [12]. En la figura 1.2 se muestra el efecto de los aleantes en el diagrama de fases del titanio.

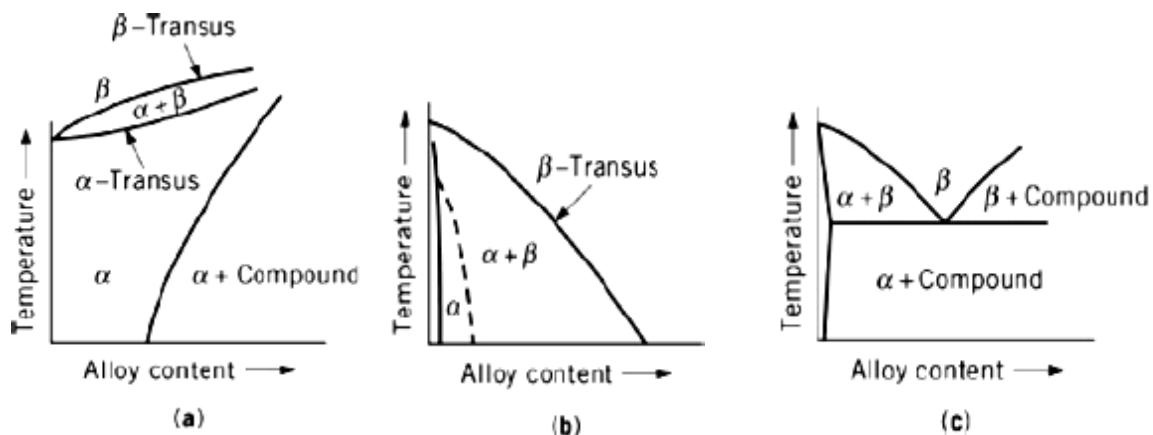


Fig. 1.2. Efecto de los elementos de aleación en el diagrama de fases del titanio: (a) estabilizador α , (b) estabilizador β isomorfo y (c) estabilizador β eutectoide. [12]

1.1.3 Clasificación de las aleaciones del titanio

Es frecuente dividir las aleaciones de titanio en tres grupos, en función de las fases presentes [13,14]

- Aleaciones α y casi- α . Las aleaciones de titanio α presentan estructura hexagonal compacta a bajas temperaturas. Contienen normalmente aluminio, estaño y/o circonio, siendo elegidas principalmente para aplicaciones a temperaturas elevadas y criogénicas. No son sensibles a tratamientos térmicos por lo que se utiliza la combinación de trabajo en frío y enfriamiento controlado para modificar sus propiedades. Las aleaciones con este tipo de estructuras son generalmente más resistentes a la fluencia en caliente que las de estructura $\alpha + \beta$ ó β .
- Aleaciones $\alpha + \beta$. Las aleaciones $\alpha + \beta$ contienen, tanto elementos estabilizadores de la fase α como de la β . Estas aleaciones retienen a temperatura ambiente, tras el tratamiento térmico, más fase β que las aleaciones casi α . Las aleaciones $\alpha + \beta$ pueden mejorar sus características mecánicas por tratamientos térmicos de solubilización y envejecimiento. Estos tratamientos puede incrementar la resistencia a la tracción entre un 30 y un 50% respecto a la resistencia en estado recocido.

En este grupo de aleaciones se encuentra la conocida Ti 6Al 4V, que es la aleación de titanio más popular y empleada de todas las existentes en la industria, aproximadamente un 45% de la producción de titanio se dedica a dicha aleación, mientras un 30% se destina a los grados de titanio sin alear (titanio puro comercial o Ti c.p.) y el otro 25% se reparte entre todas las demás aleaciones.

- Aleaciones β . Las aleaciones de titanio β tienen mayor contenido en elementos estabilizantes de la fase β y menor contenido de elementos alfégenos que las

aleaciones $\alpha + \beta$. Se caracterizan por su elevada capacidad de endurecimiento, ya que, por ejemplo en espesores pequeños, llegan a templar al aire y retienen completamente la fase β .

Debido a su estructura predominante β , son aleaciones que se procesan muy bien mediante conformación por deformación plástica, pudiéndose deformar en frío mucho mejor que las aleaciones α o $\alpha + \beta$. Su módulo de elasticidad suele ser bajo por lo que son adecuadas para algunas aplicaciones concretas en el campo biomédico ya que evitan el apantallamiento de tensiones de la prótesis hacia el hueso o aplicaciones aeroespacial.

Una de las principales características de las aleaciones tipo β es que presentan módulos elásticos más bajos que las aleaciones $\alpha + \beta$ manteniendo el resto de propiedades mecánicas.

1.1.4 Producción convencional del titanio

El proceso para obtener titanio metálico a partir de sus óxidos fue desarrollado por Kroll en el año 1937, y actualmente continúa siendo el proceso más empleado en la industria de producción de titanio (Proceso Kroll) [3]. El titanio metálico obtenido por este proceso es poroso y con apariencia de esponja, por lo que se le denomina 'titanio esponja'. La obtención se realiza en las siguientes etapas [15]

- 1- Cloración del óxido para producir TiCl_4
- 2- Destilación del TiCl_4 para purificarlo
- 3- Reducción del TiCl_4 con Mg para producir Ti metálico (proceso Kroll)
- 4- Purificación del Ti metálico (esponja) para eliminar los productos secundarios
- 5- Troceado de la esponja de Ti para reducir su tamaño

El proceso Kroll fue criticado desde sus inicios por ser costoso y poco eficiente, y ya en el año 1953 el mismo Kroll predijo que su proceso sería remplazado por métodos electrolíticos en unos 15 años pero la realidad es que 50 años más tarde, debido a las dificultades técnicas que presenta la reducción del titanio y a la incertidumbre que generan los vaivenes de los ciclos económicos del mismo, no se ha conseguido desarrollar un proceso electrolítico que sea escalable y económicamente viable [16].

Se podría decir que casi la totalidad del titanio se fabrica por laminación y forja para producir preformas como material de partida en procesos de conformada secundarios [17].

El procesado primario comienza con la mezcla del titanio esponja con aleaciones maestras para tener la composición deseada. Esta mezcla se prensa en compactos que luego se sueldan entre sí para formar un cilindro de mayores dimensiones, el cual se introducirá en una cámara de vacío para proceder a su fusión con arco eléctrico y así obtener un lingote cilíndrico de dimensiones similares al inicial. Esta operación se puede llegar a repetir hasta tres veces dependiendo de las especificaciones requeridas. La fusión de la mezcla inicial se puede

hacer también con la fusión semi-continua con la que con un solo ciclo de fusión obtenemos lingotes de aleaciones de bajo coste [18].

Los procesos secundarios tienen como objetivo la producción de piezas finales a partir de los productos semielaborados procedentes del procesado primario. Estos procesos incluyen la forja, extrusión, mecanizado, soldadura, etc. También se pueden emplear distintos procesos de conformado como la colada o el moldeo a la cera perdida. Las propiedades mecánicas finales del material dependen de la cantidad de trabajo en caliente que se haya llevado a cabo [19]. El titanio y la mayoría de aleaciones de titanio son fundibles. La fundición es un proceso de bajo coste relativo, sin embargo, los moldes para moldeo por compresión y moldeo por inyección así como las matrices para la fundición a presión, son muy costosos.

1.2 PULVIMETALURGIA DEL TITANIO

Dentro de las tecnologías de procesado posibles para la obtención de piezas de titanio destaca la pulvimetalurgia ya que, por su gran versatilidad, permite obtener geometrías complejas y formas cercanas a las de la pieza acabada porque es una tecnología “near-net-shape” capaz de fabricar piezas de titanio de alta calidad con formas complejas con buenas propiedades mecánicas, con el consecuente ahorro de tiempos y costes en procesos de mecanizado posteriores. Esta técnica reduce hasta un 50% los costes de fabricación y es especialmente apreciada en las aleaciones de titanio por la ausencia de textura y anisotropía, así como por la mayor homogeneidad en comparación con otros procesos convencionales. Pero la realidad es que la pulvimetalurgia representa un pequeño porcentaje en la industria del titanio ya que el mayor consumidor, la industria aeronáutica, ha desarrollado materiales con un alto grado de fiabilidad que es muy difícil de alcanzar con materiales pulvimetalúrgicos.

Las técnicas pulvimetalúrgicas para el procesado del titanio se clasifican habitualmente en dos grupos principales: las técnicas que parten de mezclas de polvos elementales (BE - blended elemental powders) y las técnicas que parten de polvos prealeados (PA - prealloyed powders) [20].

Las técnicas que parten de mezcla de polvos elementales (BE) suelen seguir el procesado convencional pulvimetalúrgico, es decir, el prensado y sinterización [21]. Estas técnicas son las que potencialmente permiten obtener piezas ‘near-net-shape’ con un menor coste de fabricación [22], especialmente si pueden evitarse post-procesados como HIP. Además, esta técnica permite obtener aleaciones y materiales compuestos reforzados con partículas.

Una de las desventajas más fuerte de la pulvimetalurgia es el alto coste de los polvos de titanio y es lo que actualmente restringe su uso en aplicaciones no destinadas a la industria aeronáutica. Del conjunto de la industria pulvimetalúrgica, sólo algunas empresas fabrican componentes de titanio debido fundamentalmente, como ya se ha dicho, al alto coste del material pero también a la falta de familiaridad de los diseñadores con el mismo y a la necesidad de instalaciones específicas para su procesado.

PROYECTO FIN DE CARRERA: ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE LA FASE LÍQUIDA EN ALEACIONES Ti-Ni OBTENIDAS POR PULVIMETALURGIA

En la siguiente figura, Fig 1.3, se puede ver la comparación entre el método convencional y el método pulvimetalúrgico para el procesado del titanio. [23]

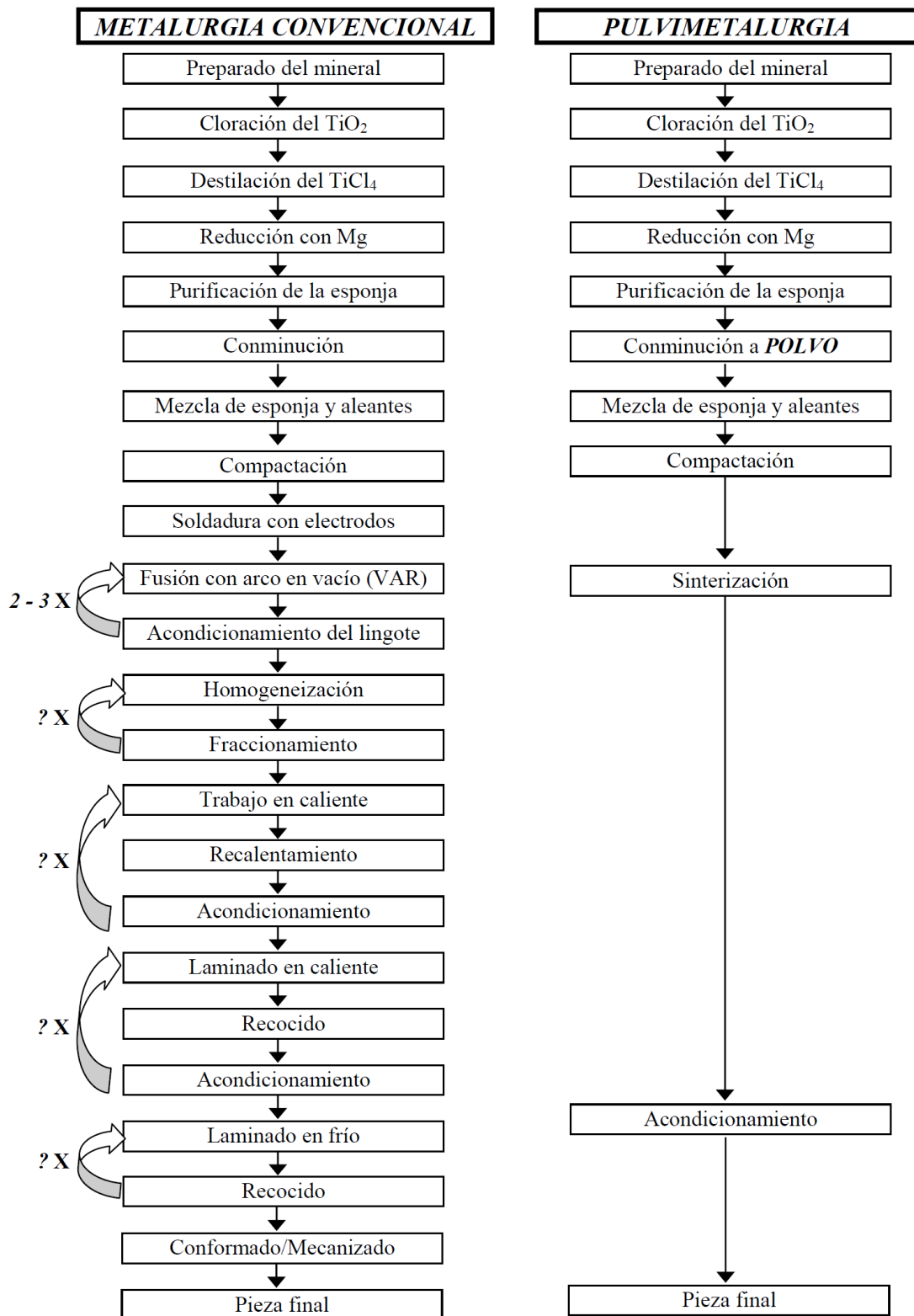


Fig. 1.3. Comparación de procesado del titanio. [23]

1.2.1 Polvo de titanio y su obtención

Uno de los principales retos de la industria pulvimetalúrgica del titanio es conseguir polvo económico y apto para ser procesado por las distintas técnicas pulvimetalúrgicas, ya sea prensado-sinterización, inyección de polvos, prensado isostático en caliente, etc. [24]. Se ha de tener en cuenta que se ha de llevar un fuerte control de calidad del polvo, ya que pequeñas variaciones de composición o de morfología pueden influir notablemente en las variables de procesamiento del material y en las propiedades finales de los componentes sinterizados.

Hoy en día nos encontramos con distintos tipos de polvo con características diferentes según sea el proceso de fabricación por el que han sido obtenidos. Los polvos de titanio son obtenidos principalmente a partir de [25]:

- Polvo de titanio esponja; se obtiene de la molienda de la esponja proveniente del proceso de Kroll. Presenta forma irregular siendo apto para su prensado en frío, técnicas convencionales, y su tamaño oscila entre 180-850 μm . el principal inconveniente que ofrece este polvo es la presencia de un alto contenido en sales residuales, cloruros, que inhiben la completa densificación del material. A parte de empeorar la soldabilidad del material, estas sales provocan burbujas de gas que provocan porosidad interna imposible de eliminar mediante el prensado isostático en caliente (HIP). [26]
- Polvo HDH (Hidruración-DeHidruración); el polvo hidrurado-dehidrurado (HDH) suele presentar morfologías de tipo irregular o angular y presenta menor contenido de impurezas que el polvo esponja. Se obtiene mediante la hidruración de la esponja de titanio, que se fragiliza con el hidrógeno, facilitando la molienda para la obtención de polvo. Posteriormente se realiza un proceso de dehidruración en vacío para retirar el hidrógeno del metal. También existen polvos prealeados de Ti obtenidos mediante el proceso HDH [27]. El proceso tiene lugar en dos etapas:
 - Conversión del metal reactivo en hidruro mediante una reacción con hidrógeno:
$$\text{Ti} + \text{H}_2 \rightarrow \text{TiH}_2$$
 - El hidruro resultante es descompuesto en polvo metálico tras calentarlo por encima de los 350°C en vacío el hidrógeno es liberado y se elimina lo que da lugar a un polvo de titanio dehidrurado:
$$\text{TiH}_2 \rightarrow \text{Ti} + \text{H}_2$$
- Polvo TiH_2 ; las principales ventajas de la utilización de este polvo son:
 - Mayor facilidad en la etapa de compactación obteniendo mejores datos de densidad en verde [28].

- Durante la sinterización ayuda a reducir el contenido de oxígeno, bien porque el hidrógeno ocupa los huecos intersticiales disminuyendo así la posibilidad de que ocurra la disolución del oxígeno o bien por la liberación del hidrógeno durante la sinterización que “limpia” de oxígeno la superficie.[29]
 - Mejora en la sinterabilidad lo que produce un aumento en la densidad final ya que por el proceso de dehidrogenización aumenta la difusión.[30]
- Polvo de titanio atomizado: puede ser de titanio puro o prealeado, presenta morfología esférica, su tamaño oscila entre 25-250 μm y se obtiene mediante atomización en un gas noble, argón o helio. El polvo esférico no es apto para el prensado en frío pero sí para el moldeo por inyección y para el prensado isostático en caliente (HIP). La pureza obtenida en estos polvos es elevada pero esta ventaja tiene por el contrario su alto precio. [31]
- Polvo electrolítico: está en fase de desarrollo, existiendo plantas piloto para su fabricación pero sin demostrar su viabilidad a escala comercial. Los procesos electrolíticos permiten diseñar polvos de titanio puro y polvos prealeados. En el caso de los polvos prealeados, como la técnica no requiere la fusión del metal, se pueden introducir elementos de aleación con un alto punto de fusión o con densidades muy diferentes de las del titanio sin que se produzcan segregaciones. De los métodos existentes el que ofrece mayores ventajas a día de hoy es el proceso electrolítico Cambridge/FFC (Fray-Farthing-Chen), el cual en lugar de intentar disolver el TiO_2 en una sal fundida, como en todos los intentos anteriores, se sujetan pellets de rutilo mediante un hilo de Kanthal (Ni-Cr) y se sumergen en un baño fundido de CaCl_2 . A temperaturas suficientemente altas, aproximadamente 800-1000°C, y aplicando una corriente eléctrica el TiO_2 (aislante), se transforma en TiO_x ($x < 2$) que es conductor. Mediante esta configuración el oxígeno de los pellets se disuelve en la sal fundida y migra hacia el ánodo obteniéndose como resultado titanio metálico que se acumula en el cátodo. La gran ventaja de este proceso es que no es necesario emplear rutilo puro, mucho más costoso, sino óxidos de metales mixtos u otros precursores más económicos como residuos ricos en titanio. El polvo de titanio que se obtiene de este proceso es titanio esponja (titanio elemental y sales de elementos alcalinos, los cuales es necesario moler y purificar con el fin de eliminar estas sales). Este proceso electrolítico disminuye significativamente el coste ya que puede producir polvo con contenidos en oxígeno de 60 ppm, aleaciones de titanio convencionales y novedosas [22]. El proceso de electrodo de plasma rotativo (PREP) hace uso de un arco de plasma para fundir el titanio o su aleación mediante una alimentación rotatoria de material. El líquido se separa rápidamente en forma de gotas que se enfrían en contacto con la atmósfera circundante. Los polvos producidos por PREP suelen presentar una geometría esferoidal y un tamaño entre 50 y 500 μm [32,33].

1.2.2 Procesamiento del titanio por pulvimetalurgia

La pulvimetalurgia representa un pequeño porcentaje en la industria del titanio, probablemente debido a que su mayor consumidor ha sido la industria aeronáutica, además, el alto coste de los polvos de titanio disponibles actualmente restringe su uso en otras aplicaciones.

La investigación y producción de componentes de titanio mediante pulvimetalurgia se han realizado durante los años 70 y 80 del siglo XX [34], tanto con polvos prealeados como con polvos de mezcla elemental pero debido al alto coste y a la baja calidad de los polvos esos trabajos no han sido explotados eficientemente como para asegurar su aplicación a nivel industrial. La mayoría de estudios realizados en esa época se basaban en polvo de Ti esponja (proceso Kroll).

Dentro de la pulvimetalurgia del titanio existen varias técnicas de procesamiento, las cuales se clasifican en dos grupos principales:

- Las técnicas que parten de mezcla de polvos elementales (BE); suelen seguir el procesado convencional pulvimetalúrgico (prensado y sinterización) [35]. Estas técnicas permiten obtener materiales con forma casi final (near-net-shape) con un menor coste de fabricación [36], especialmente si pueden evitarse postprocesados mediante prensado isostático en caliente (HIP). Además, esta técnica, permite obtener aleaciones y materiales compuestos reforzados con partículas.

- Las técnicas que parten de polvos prealeados (PA); se han empleado tradicionalmente en la producción de componentes para la industria aeronáutica, donde se requieren propiedades mecánicas equivalentes a las aleaciones fabricadas por forja, especialmente la resistencia a fatiga. En estas técnicas se emplean generalmente polvos prealeado, es decir, con una composición homogénea, equivalente a la de la aleación. En general, los polvos prealeados, y más en particular los polvos con morfología esférica (por ejemplo obtenidos mediante atomización en gas), no son aptos para ser prensados de forma uniaxial debido a la dureza intrínseca del polvo aleado, que hace que sea difícil de deformar plásticamente y presenta grandes recuperaciones elásticas tras la compactación en frío. La morfología esférica no es eficiente en la creación de uniones mecánicas durante la etapa de compactación, resultando compactos en verde poco resistentes. Los polvos prealeados esféricos, sin embargo, pueden ser procesados eficazmente mediante técnicas como la compactación isostática en frío (CIP), el prensado isostático en caliente (HIP), el moldeo por inyección de polvos (PIM).[46]

En el procesado pulvimetalúrgico del titanio los métodos más habituales son el prensado o compactación en frío y sinterización (PS) y la compactación isostática en caliente (HIP).

1.2.2.1 Compactación en frío y sinterización

Entre los diferentes métodos de compactación en frío se encuentran la forja de polvos (powder forging), la compactación isostática en frío, la compactación de polvos precalentados (warm compaction), la laminación de polvos (powder rolling) y el prensado uniaxial. En este apartado se procederá a la descripción de la técnica de compactación en frío más sencilla, es decir el prensado uniaxial seguido de la etapa de sinterización (PS).

La compactación uniaxial en frío más sencilla se lleva a cabo aplicando una presión mediante un pistón y empleando matrices con la forma deseada. Este procedimiento lleva el nombre de compactación por simple efecto. Cuando la presión se aplica empleando también un pistón inferior, la compactación se denomina de doble efecto. Por otro lado, se puede emplear una prensa de simple efecto pero utilizando una matriz flotante para garantizar una mejor distribución de la densidad.

La etapa de sinterización conlleva la formación de enlaces químicos entre las partículas inducidos mediante un tratamiento térmico a relativamente alta temperatura gracias a fenómenos de transporte de masa.

En función de las características finales, podemos realizar cuatro clases de sinterizados [39]:

- Sinterizado en fase sólida; alcanza temperaturas elevadas pero sin llegar a fundir ninguna de las fases presentes. Se caracteriza por conservar la porosidad del compactado.
- Sinterizado de fase líquida: utilizando polvos con distintos puntos de fusión y alcanzando una temperatura máxima entre ellos conseguimos que parte del material fluya, ocupando poros y defectos y llegando a una mayor densificación. Permite obtener estructuras casi 100% libres de porosidad. Y es la empleada en el estudio de este proyecto.
- Sinterizado de fase líquida transitoria; cuando algunos de los polvos presentes tienen un punto de fusión inferior a la temperatura alcanzada, pero al alearse con el constituyente que permanece sólido, aumentan su punto de fusión, solidificando. Permite cerca del 95% sobre el valor de densificación completa.
- Sinterizado de alta temperatura; alcanzamos una temperatura cercana al punto de fusión y esto conlleva a que se formen pequeñas piscinas de líquido debido a la

microsegregación de elementos aleantes. Se emplea en aceros para herramientas y aceros de alta aleación.

- Sinterizado reactivo; durante el sinterizado ocurre una reacción autopropagante. Esta reacción, controlada correctamente, puede densificar rápidamente a la vez que forma la nueva aleación, pero, si no se controla adecuadamente, el material podría revertir a forma de polvos.

En el caso del titanio normalmente se utiliza la sinterización en fase sólida pero también se puede dar en fase líquida. La principal ventaja de ésta última es que acelera los procesos de sinterización ya que la difusión atómica en el líquido es más rápida que la correspondiente a un proceso de difusión en estado sólido. Además, cuando la fase líquida proporciona un buen mojado, la atracción capilar en el interior del líquido da lugar a una rápida densificación del compacto. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el control de la variación dimensional de los compactos resulta complicado y que es complejo optimizar el proceso debido al gran número de parámetros que entran en juego: la convivencia de tres fases en el interior del compacto (sólido, líquido y vapor), la solubilidad mutua entre las fases, los cambios en la viscosidad y la fluidez del líquido y los gradientes de composición presentes entre ambas fases [41]. Esto imposibilita en gran medida la mejora y el diseño de nuevos materiales con características bien definidas, así como la predicción de sus propiedades.

1.2.2.2 Compactación isostático en caliente (HIP)

La compactación isostática en caliente puede ser utilizada tanto para compactar polvo como para cerrar la porosidad residual de muestras previamente compactadas y sinterizadas o para procesar polvos esféricos de titanio, los cuales son difíciles de procesar mediante compactación y sinterización convencional. Gracias a esta técnica se pueden obtener componentes de titanio con altas densidades, cercanas al 99% con respecto a la teórica.

La compactación en caliente se aplica para consolidar materiales de altas prestaciones, como los empleados en el sector aeronáutico (superaleaciones de níquel, titanio y aluminio), materiales compuestos o aceros rápidos.

En el caso de piezas previamente sinterizadas existen dos posibilidades: una comporta la encapsulación de la muestra en un molde antes de someterla al procesado y la otra no precisa esta etapa previa. Para este último caso se recomienda que la densidad relativa de los sinterizados no sea inferior al 92% del valor teórico ya que este valor corresponde a la formación de una estructura porosa compuesta exclusivamente por porosidad cerrada [42], la única que puede ser eliminada mediante el procesado de HIP sin encapsulación. Por lo tanto, el porcentaje de porosidad residual que se puede cerrar mediante HIP varía entre 0,1 y 8% aproximadamente en función de la tipología de porosidad [43].

Durante el HIP, la densificación de los polvos y/o la reducción de la porosidad residual se obtienen gracias a un gas a alta presión, como el argón o el nitrógeno, que es utilizado para transferir el calor y la presión. Los principales parámetros a controlar durante el procesado son la presión, que equivale a la tensión aplicada a las piezas, la temperatura y el tiempo.

En general, todos los polvos metálicos pueden ser densificados a 100 MPa con un calentamiento que varía entre 2 y 4 horas mientras que la temperatura varía significativamente en función del material.

En el caso del titanio y sus aleaciones se aconseja que sea entre 800°C y 960°C [44] por tanto suelen ser consolidadas a una temperatura inferior a la transición beta.

1.3 ALEACIONES DE TITANIO

En este apartado se abordarán las aleaciones de titanio que generan fase líquida en la sinterización ya que su estudio y conocimiento son importantes por la posibilidad que ofrecen de aumentar la densificación final y disminución de la porosidad.

La sinterización en estado sólido exige un tiempo prolongado para llegar a una estructura homogénea, aunque podría prevenir la formación de poros grandes debido al efecto de capilaridad. Por otra parte, la presencia de una fase líquida proporciona una mayor homogenización en el mismo o incluso en menos tiempo. Por lo tanto la sinterización transcurre en dos etapas y es una alternativa interesante para lograr una buena homogenización y una mejor densificación en intermetálicos. Con el fin de prevenir que las piezas sufran deformaciones y preservar la forma diseñada, se debe controlar la tasa de calentamiento y utilizar temperaturas de sinterización tanto para la primera como la segunda etapa muy cercanas a aquella del eutéctico más bajo.

La sinterización en fase líquida tiene lugar cuando, durante en la etapa de sinterización, aparece una fase líquida que coexiste con las partículas sólidas. La presencia de esta fase líquida acelera los procesos de transferencia de masa y además puede actuar como vehículo para distribuir homogéneamente los elementos de aleación. En la mayoría de los casos se utiliza una mezcla de polvos de diferente composición química, de manera que el líquido puede aparecer como consecuencia de la fusión de uno de los componentes de la mezcla o de la formación de un eutéctico en los puntos de contacto entre ambos. Alternativamente a la mezcla de polvos, puede utilizarse un único polvo prealeado que durante la sinterización se calienta a una temperatura intermedia entre la de solidus y la de liquidus dando lugar a una fusión parcial (sinterización supersólidos).

La fase líquida puede estar presente durante toda la etapa de sinterización (fase líquida permanente) ó solo durante un determinado periodo de tiempo (fase líquida transitoria), dependiendo de la solubilidad entre líquido y las partículas sólidas. En sistemas no miscibles la fase líquida será siempre permanente, sin embargo, cuando exista solubilidad entre el sólido y el líquido, se podrá formar una fase líquida permanente ó transitoria en función de si la cantidad

disponible de ésta excede ó no los límites de solubilidad. Pero además de la termodinámica, los aspectos cinéticos también juegan un papel importante. En casos de solubilidad mutua podría darse incluso una sinterización en ausencia de fase líquida si la velocidad de calentamiento es lo suficientemente baja.

En el caso típico de que la fase líquida moje a la fase sólida y además haya un cierto grado de solubilidad entre ambas fases, el proceso tendrá lugar en tres etapas [45,46]. En primer lugar el líquido formado se extiende sobre la superficie de las partículas sólidas disolviendo los contactos entre partículas e induciendo un reapilamiento debido a las fuerzas capilares en el interior del líquido que favorece la densificación. A este proceso se solapa el de la siguiente etapa, la de solución-reprecipitación, que es consecuencia de la solubilidad entre ambas fases, y que contribuye a acelerar los fenómenos de difusión en masa. Y una vez que la fase líquida desaparece, los procesos de difusión en estado sólido son los responsables de la densificación final.

Como ya se ha comentado para obtener la homogenización de una microestructura mediante un proceso de difusión en estado sólido requiere de un tiempo de sinterización largo, por lo que la introducción de una fase líquida acelera esa homogenización. Esto se logra por el aumento de la cinética en el transporte de masa al disolverse el sólido en el líquido. Sin embargo, en el caso de la existencia de reacciones exotérmicas entre los componentes iniciales puede originar inestabilidad dimensional del compacto [47].

1.3.1 Aleaciones titanio-hierro

Un ejemplo de elemento estabilizador betágeno eutectoide es el hierro. En la Figura 1.4 se muestra el diagrama de fases Ti-Fe, donde la fase β aparece a partir de 595°C, y en el que se identifica la reacción eutectoide $\beta \rightarrow \alpha + \text{TiFe}$. A pesar de la alta estabilidad del intermetálico TiFe, su formación es muy lenta, por lo que el uso del hierro se está extendiendo como alternativa a elementos de aleación más costosos. Un ejemplo de ello es la aleación comercial de bajo coste TIMETAL LCB (Ti-1.5Al- 5.5Fe-6.8Mo), en la que se emplea un 5.5% en peso de hierro. En algunas ocasiones este aleante es considerado una impureza procedente del proceso de fabricación, por ser un fuerte estabilizador de la fase β , y que en las aleaciones de tipo α puede producir defectos microestructurales que deterioran las propiedades del material.

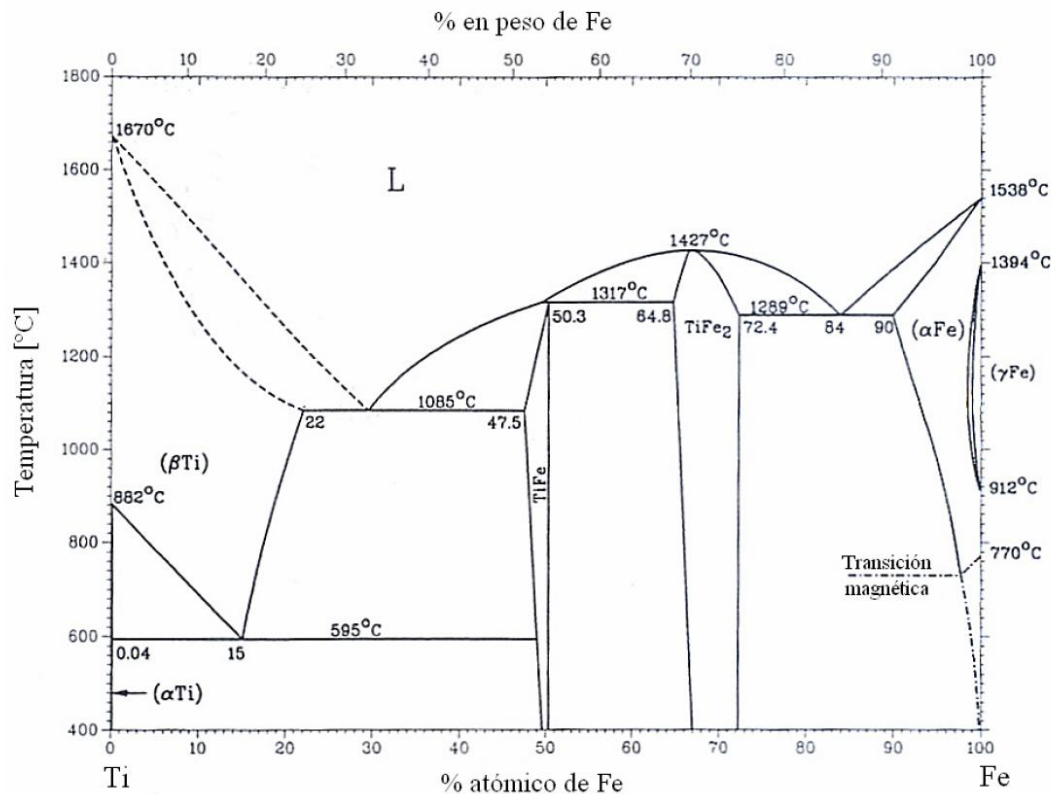


Fig. 1.4. Diagrama de fases Ti-Fe [48]

Actualmente existen algunas aleaciones comerciales [11] que han sido desarrolladas como alternativas más económicas a la aleación Ti-6Al-4V. En la Tabla 2 se muestran algunas de estas aleaciones junto con sus propiedades mecánicas. Un buen ejemplo es la aleación RMI Lowcost Alloy Ti-6.4Al-1.2Fe, en la que se emplea Fe para sustituir el costoso vanadio de la composición del material. Casos similares se presentan con las aleaciones TIMETAL 62S (Ti-6Al-1.7Fe-0.1Si) y Tikrutan LT35 (Ti-5Al-2.5Fe), esta última diseñada para aplicaciones biomédicas. La aleación TIMETAL LCB (Ti-1.5Al-5.5Fe-6.8Mo) fue desarrollada específicamente para los muelles de la suspensión de automóviles [48], y es un ejemplo de aleación de bajo coste en la que se emplean materiales de partida económicos para obtener la composición de la aleación. La utilización de ferroaleaciones (Fe-Mo), habitualmente empleadas para formular aceros, permite disminuir el coste de la aleación a pesar de introducir un elemento muy costoso como es el molibdeno. De esta manera se aprovechan las economías de escala que existen en la industria del acero. En la siguiente tabla se muestran algunas de las aleaciones comerciales de titanio-hierro de las cuales Tikrutan LT35 tiene aplicaciones biomédicas, mientras que TIMETAL LCB es utilizada en muelles de suspensión de automóviles.

Tabla 1.2. Aleaciones comerciales Ti-Fe

Aleación	Composición	Resistencia [MPa]	Deformación [%]
RMI Low-cost Alloy	Ti-6.4Al-1.2Fe	965	20
TIMETAL-62S	Ti-6Al-1.7Fe-0.1Si	895-1055	10
Trikutan LT35	Ti-5Al-2.5Fe	780-955	8-14
TIMETAL LCB	Ti-1.5Al-5.5Fe-6.8Mo	1020-1296	13-6

El empleo de elementos de aleación como el hierro ha sido propuesto por la industria del titanio y por algunos estudios para diseñar aleaciones de Ti de bajo coste [21-39].

Una de las restricciones para aumentar el contenido de Fe de la aleación, es la posible precipitación del intermetálico TiFe, que produciría la fragilización del material. Distintos autores han concluido que la formación de este intermetálico es muy lenta, no observándose descomposición eutectoide en muestras recocidas a 600°C durante 30 días [53], y teniendo sólo evidencia de la descomposición en materiales con un 18% de Fe recocidas a 550°C durante un mes. Majita [54] tampoco observó la formación de intermetálico en muestras Ti-2Fe y Ti-4Fe templadas desde la región $\alpha + \beta$, y revenidas a 640°C durante 30 días. Otros autores [55], sí han detectado una ligera descomposición eutectoide tras tratar las muestras a 550°C durante 24 horas, sin poder atribuir la pérdida de ductilidad a la simple formación del intermetálico. La presencia de oxígeno parece acelerar la reacción eutectoide.

Las aleaciones de bajo coste que se emplean actualmente tienen un contenido máximo del 5,5% en peso de Fe para evitar la posible aparición de intermetálicos que fragilizarían la microestructura. Además, la introducción de Fe dificulta el procesado convencional de las aleaciones al producirse segregación de los metales durante la fusión de la aleación. El procesado pulvimetalúrgico de la aleación evita este último problema.

Otro límite para diseñar la composición de las aleaciones es la posible formación de fase ω (aterma e isoterma), cuya presencia produce la fragilización de los materiales. El hierro tiene muy baja solubilidad en la fase α del Ti, por lo que el endurecimiento por solución sólida se produce en la fase β , mientras la fase α no endurece, quedando prácticamente sin alear. Contenidos de Fe superiores al 4% permiten estabilizar totalmente la fase β tras el temple. En general, la fase β es más estable con mayores contenidos de Fe, por lo que la descomposición de β en la fase ω se puede inhibir aumentando el contenido de Fe. Con contenidos de Fe entre el 4% y el 5%, no se puede suprimir completamente la formación de fase ω aterna, incluso con un temple rápido [39]. Otros autores han situado el rango de estabilidad de la fase ω aterna en aleaciones con contenidos de Fe entre el 2,7% y el 5%. Tras templar en agua las aleaciones desde 1100°C, Fedotov [42] observó la aparición de fase ω aterna con composiciones Ti-5Fe, mientras que no encontró fase ω en la composición Ti-8Fe, estabilizándose completamente la fase β para dicha composición. Tras el temple, observo que un recocido en el rango 200°C-350°C producía la formación de fase \rightarrow isoterma

en ambas composiciones. A mayores temperaturas, entre 350°C y 490°C observó que disminuía la concentración de fase ω al producirse una reacción inversa $\omega \rightarrow \beta$ endotérmica, junto con la descomposición de la fase β en dos soluciones sólidas (β enriquecida y β empobrecida). A mayores temperaturas se produce la transformación $\beta \rightarrow \alpha$ tanto en las aleaciones Ti-5Fe (intervalo 485°C-500°C), como en las aleaciones Ti-8Fe (intervalo 495°C-510°C). Odínokova estableció una composición crítica cercana al 6% en la que se produce descomposición de la fase β durante el enfriamiento. Las últimas investigaciones realizadas han diseñado una serie de aleaciones de titanio para su producción por vía pulvimetalúrgica convencional, con el objetivo de reducir su coste y lograr la diversificación de su uso en la industria. La optimización del coste se plantea mediante dos criterios: por un lado a través de la composición, utilizando elementos de aleación de bajo coste, el hierro, y por otro, según el método de procesado, utilizando técnicas pulvimetalúrgicas de prensado en frío y sinterización que permiten la reducción de etapas y el máximo aprovechamiento del material con respecto al procesado convencional. [56]

Los estudios revelan que la introducción de adiciones de hierro elemental de pequeño tamaño favorece los procesos de prensado y sinterización, y proporciona mejores propiedades mecánicas respecto a los materiales fabricados con adiciones de tamaño grueso.

Además, se ha encontrado una influencia clara del contenido de nitrógeno de los polvos de base titanio, tanto en el procesado como en las propiedades mecánicas de los materiales, dificultando el prensado de los polvos, aumentando la resistencia de los materiales sinterizados y disminuyendo la ductilidad de los mismos. La adición de aluminio en forma elemental y en forma de ferroaleación no ha proporcionado propiedades mecánicas satisfactorias, disminuyendo la resistencia y la ductilidad respecto a los materiales diseñados sin aluminio.

En el caso bajo estudio de la tesis de Pablo García Esteban, como resultado se han obtenido aleaciones de titanio con contenidos de hasta el 7% en peso de hierro, encontrando microestructuras bimodales tras la sinterización, sin detectarse la precipitación de intermetálicos Ti-Fe, y con resistencias máximas de hasta 900MPa en algunas composiciones de los materiales sin tratar térmicamente pero sin encontrar presencia de fase líquida.

Otros autores han estudiado composiciones comerciales como la Ti-1100, Ti-6Al-4V, Ti-5Al-2.5Fe y otras aleaciones y materiales compuestos, procesados por técnicas pulvimetalúrgicas de bajo coste [57,58]. Liu ha diseñado composiciones Ti-xFe con un contenido de Fe hasta el 5% en peso, procesando los materiales por vía pulvimetalúrgica [59]. Pero la creciente necesidad de fabricar formas complejas de nuevos materiales para aplicaciones estructurales a altas temperaturas ha renovado el estudio y desarrollo de compuestos intermetálicos obtenidos por pulvimetalurgia [60], tal y como se comprueba en el estudio de de Merlo y Arenas [61] sobre la influencia de diferentes tipos de sinterización (en estado sólido, fase líquida y sinterización en dos etapas) sobre la microestructura de compuestos intermetálicos de TiFe, TiCo y TiNi. El estudio comprende la evaluación microestructural mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopia de Rayos

X por dispersión de Energía (EDX) y Análisis por Difracción de Rayos X (DRX) de muestras compactadas y sinterizadas en vacío a 1000, 1100, 1150 Y 1400°C, preparadas a partir de mezclas equiatómicas de Ti con Fe, Co y Ni. Microestructuralmente se determinó la presencia de varias fases, cuya formación se debe principalmente a la temperatura de sinterización y al proceso de difusión. Los resultados indican que en los compactos con un tamaño de partículas original menor se obtiene una porosidad más fina y homogéneamente distribuida debido a una mejor recolocación de las partículas durante la sinterización. [62]

Según Melero el problema de la sinterización con fase líquida radica en la duración de ésta y en el caso de Ti-Fe los mejores resultados en cuanto a propiedades se obtienen en aleaciones de bajo contenido en titanio. [61]

1.3.2 Aleaciones titanio-níquel

El níquel es un elemento betágeno eutectoide que hace que descienda la temperatura de transformación de α a β . Dependiendo de la cantidad añadida pueden ocasionar la retención de algo de fase β a temperatura ambiente y en función del diagrama de fases generan, por tanto, la formación de nuevas fases, especialmente intermetálicos [63, 64]. En la figura 1.5 se muestra su diagrama de fases.

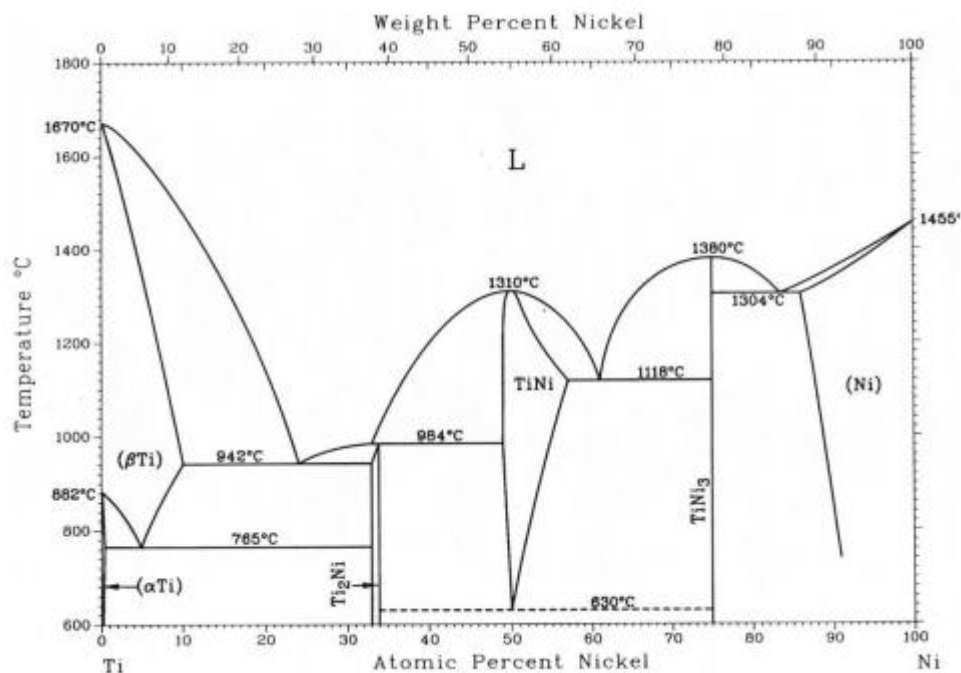


Fig.1.5. Diagrama de fases Ti-Ni. [65]

Estudios realizados por Liu en 2015 [66] demuestran que la adición de níquel (del 2,5-10% en peso) genera distintas respuestas en la sinterización del titanio, con la formación de fase líquida a temperatura de sinterización y finalmente una fase líquida transitoria. Dice que la presencia de fase líquida mejora los resultados de la densidad final para distintas temperaturas de sinterización. Muestra como este sistema se beneficia de la presencia de una fase líquida persistente durante la sinterización. Comenta también la fuerte presencia de intermetálico Ti_2Ni que altera la morfología del grano a una forma más angular, aumenta la dureza y reduce la ductilidad del material. Basándose en el estudio llevado a cabo se puede confirmar que la adición de níquel es beneficiosa, obteniendo la generación de altas densidades de sinterizado (hasta ~ 99,5% del teórico).

Además, el níquel es conocido por ser rápido difusor de titanio (Lutjering y Williams, 2007) [64] y esto ayuda a la sinterización. Esto ha estimulado un estudio detallado sobre la respuesta de sinterización de bajo contenido en níquel en aleaciones de Ti-Ni (Panigrahi, 2007). [67]

Cabe señalar otro estudio sobre el compuesto equiatómico TiNi, se encuentra enmarcado dentro de uno de los conceptos más innovadores en el campo de los biomateriales, realizado por Merlo y Arenas en el 2000 [62] en el que abordan la influencia de diferentes tipos de sinterización (en estado sólido, fase líquida y sinterización en dos etapas) sobre la microestructura de compuestos intermetálicos. Este compuesto intermetálico posee el efecto de memoria de forma (shape-memory effect SME) y supera a otras aleaciones en cuanto al límite de fatiga y poder de restauración. Una posible aplicación de tales propiedades está en la sustitución de ligamentos. En los últimos años se han encontrado muchas aplicaciones para estos compuestos en el desarrollo de implantes en medicina y en odontología. (como lo son las prótesis dentales superplásticas, grapas, implantes entre otros [68]). La sinterización de esta mezcla de polvos de TiNi presenta ciertas dificultades a la hora de conseguir una buena densidad final y homogenización de la estructura. Según investigaciones anteriores [69], estos compuestos intermetálicos se caracterizan por mantener un alto grado de porosidad y poca homogeneidad después del proceso de sinterización, que puede ser producto de distintos factores: la porosidad original en el compacto en verde, la distinta velocidad de difusión que tienen los átomos de diferentes elementos (conocido como Efecto Kirkendall) y la densificación del material sinterizado que se relaciona, entre otras cosas, con el efecto de capilaridad que ocurre al formarse la fase líquida.

Para obtener la homogenización de una microestructura mediante un proceso de difusión en estado sólido requiere de un tiempo de sinterización largo, por lo que la introducción de una fase líquida acelera esa homogenización. Esto se logra por el aumento de la cinética en el transporte de masa al disolverse el sólido en el líquido; sin embargo, en el caso de estos sistemas la existencia de reacciones exotérmicas entre los componentes iniciales puede originar inestabilidad dimensional del compacto.

PROYECTO FIN DE CARRERA: ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE LA FASE LÍQUIDA EN ALEACIONES Ti-Ni OBTENIDAS POR PULVIMETALURGIA

También se han realizado investigaciones dentro de estas aleaciones entre titanio y níquel con la distinción del uso de polvo de hidruro de titanio, TiH_2 , el cual para su descomposición necesita de dos pasos o fases:



Y tiene lugar principalmente en el rango de temperatura de $300 \sim 700^\circ\text{C}$ [70]. Este intervalo de temperatura está por debajo de la temperatura en la que ocurre la formación de fase líquida.

La liberación de hidrógeno durante la dehidrogenación da lugar a que se expanda el espacio entre las partículas, se agrande el tamaño del poro y que la propia porosidad especialmente después de pulsar alta presión [71].

La evolución de la liberación de hidrógeno a partir de TiH_2 es un proceso endotérmico y puede ser detectada por un monitor indicador de presión en línea en el sistema de vacío tal y como hizo Gang Chen en 2014. En su estudio explica que la presión empieza a aumentar a aproximadamente en los 220°C y significativamente se eleva hasta 530°C donde se estabiliza durante unos diez minutos seguido de una caída drástica hasta que se alcanzan los 580°C para finalmente apenas haber variaciones en la presión después de los 800°C . En este estudio de Chen se indica que la liberación de hidrógeno tiene lugar en el intervalo de temperatura de $360 \sim 800^\circ\text{C}$, que es de conformidad con los resultados de las referencias encontradas [215, 234]. Y llega a las siguientes conclusiones [72]:

- El proceso de dehidrogenación afecta las reacciones entre el níquel y las recién nacidas partículas de titanio. En el intervalo de temperatura de $400 \sim 800^\circ\text{C}$ no hay reacciones para formar fases intermetálicas excepto la deshidrogenación de TiH_2 polvo, por lo tanto, se cree que es debido al efecto de dehidrogenación del hidruro de titanio.
- En segundo lugar, nuevas grietas surgen en las partículas TiH_2 anteriores, como resultado directo del cambio volumétrico de la transformación del hidruro a titanio.
- En tercer lugar, aumento de la porosidad después de dehidrogenación. Un resultado similar fue reportado por Robertson y Schaffer [73] pero no hay evidencia de micrografía de la porosidad creada después de dehidrogenación del polvo TiH_2 . Aumentando aún más la temperatura, la porosidad abierta disminuye significativamente y en consecuencia la densidad aumenta en gran. Por lo tanto, se puede concluir que la liberación de hidrógeno a partir de polvo de hidruro de titanio impacta significativamente en la porosidad de las muestras y con ella en la sinterización.

PROYECTO FIN DE CARRERA: ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE LA FASE LÍQUIDA EN ALEACIONES Ti-Ni OBTENIDAS POR PULVIMETALURGIA

Como se resume por Wang et al. [74], las principales ventajas de la utilización de polvo de TiH_2 en lugar de polvo de titanio son:

- Compactabilidad: el polvo de hidruro de titanio compacta fácilmente debido a la reducción de soldadura en frío entre las partículas TiH_2 y la fragmentación del mismo durante la compactación [73]. Con lo que se puede alcanzar una alta densidad en verde.
- El control de oxígeno: TiH_2 ayuda a reducir el contenido de oxígeno en el sinterizado. Las razones posibles son que los sitios intersticiales en la red de titanio están ocupadas por átomos de hidrógeno, y esto reduce la posibilidad de disolución de oxígeno, o que el hidrógeno liberado durante la sinterización se supone que tiene un efecto de limpieza mediante la eliminación de oxígeno de la partícula superficies [75]
- Mejora la sinterabilidad: es más fácil sinterizar TiH_2 con un 99% de la densidad libre de poro que sinterizar polvo de titanio, esto puede ser debido a los defectos formados durante el proceso de dehidrogenación, lo que acelera el transporte de masa para la densificación [73].

2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

El titanio y sus aleaciones son materiales estructurales avanzados que a pesar de que sus propiedades mecánicas y su resistencia a corrosión son superiores a las de los aceros o las aleaciones de aluminio, actualmente es un metal poco empleado en la industria debido a su alto coste. El titanio se emplea principalmente en las industrias aeroespacial, militar, médica y deportiva, donde la necesidad de materiales con propiedades excepcionales, el alto rendimiento de los sistemas y el alto valor añadido de los productos, justifican el coste del material.

El alto precio del titanio se debe fundamentalmente al elevado coste de los procesos de obtención del metal a partir de sus óxidos y a la necesidad de un procesamiento con condiciones muy exigentes para evitar su contaminación, la cual provocaría un fuerte deterioro de sus propiedades mecánicas. Las continuas etapas de acondicionamiento durante el procesamiento producen un gran desperdicio de material. Además, el mecanizado del titanio presenta cierta complejidad por su reactividad con las herramientas de corte y por sus especiales propiedades mecánicas, lo que encarece las etapas finales del conformado. La suma de estos factores hace que un componente fabricado a partir del titanio tenga un elevado precio final, que hoy en día no es aceptable para la industria tradicional.

El mercado del titanio, dominado por las industrias aeroespacial y militar, es muy dependiente de los ciclos económicos de dichas industrias y hace más difícil la creación de economías de escala por parte de industrias como la de automoción que es un potencial consumidor capaz de estabilizar el precio del titanio [1,2]

Los fabricantes de titanio han propuesto algunas aleaciones de bajo coste, que disminuyen su precio con respecto a la aleación de titanio más empleada (Ti-6Al-4V), y buscan aumentar la cuota de mercado de este metal. La disminución del coste de estas aleaciones se fundamenta en el empleo de elementos de aleación que hacen más económica la composición final del material, promoviendo la sustitución de elementos costosos como el vanadio o el molibdeno, tan utilizados.

Con el fin de reducir los costes totales de producción, la pulvimetalurgia se presenta como una tecnología “near-net- shape” capaz de producir componentes con forma casi final con respecto a los métodos convencionales de fabricación y de generar bajos desperdicios de material debido al ahorro en etapas de mecanizado lo que permitiría reducir drásticamente el coste de fabricación del componente final.

Por otra parte, el procesamiento de los materiales a temperaturas por debajo de las de fusión, previene o minimiza la interacción del titanio con los útiles de fabricación, con los que éste suele reaccionar, provocando la contaminación del material. Por tanto, el procesamiento

PROYECTO FIN DE CARRERA: ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE LA FASE LÍQUIDA EN ALEACIONES Ti-Ni OBTENIDAS POR PULVIMETALURGIA

pulvimetalúrgico presenta características que son óptimas para el diseño y fabricación de aleaciones de titanio de bajo coste.

Se han realizado pocos estudios recientes sobre el uso deliberado de adiciones elementales para activar sinterización de titanio a través de la creación de una fase líquida [3,4]. Sin embargo, la formación de una fase líquida durante la sinterización de aleaciones de titanio a menudo se asocia con un abombamiento de las muestras [5,6], lo que diversamente se ha atribuido al efecto Kirkendall o a la rápida formación de compuestos intermetálicos en las superficies mojadas por el líquido.

Es por esto que en este proyecto se aborda el problema tratando de conjugar el diseño de las aleaciones de titanio con el procesado pulvimetalúrgico convencional con sinterización con fase líquida, que produce un aumento en la densificación, disminución de la porosidad y con ello mejora en las propiedades. Para ello se ha elegido el níquel como aleante, apenas hay estudios sobre él abordando esta temática.

Kroll es el primero en sinterizar una aleación de Ti-4.77Ni en argón, a partir de polvos elementales y se prensó a 207 MPa en los cilindros de 19 mm de diámetro (Kroll, 1937). El sinterizado de las muestras mostró un excelente comportamiento en laminado en caliente. El sistema se procedió a investigar por Larsen et al. (1949), que sinterizó una aleación de Ti-10Ni en vacío (una hora a 1200 °C) y luego laminó en frío la aleación concluyendo en una reducción de laminado en frío limitada (6%). Por tanto, no se recomienda aleaciones de Ti-Ni binarios que contienen más 10% en peso de níquel. Sin embargo, preformas de aleación mediante compactación y sinterización que contienen alrededor de 5% de níquel podían ser fácilmente procesadas en caliente. A bajo contenido de níquel, las aleaciones de Ti-Ni muestran un buen potencial como P&S (compactación y sinterización) y trabajos en caliente. Además, el níquel es conocido por ser un difusor rápido en titanio (Lutjering y Williams, 2007) y esto ayuda a la sinterización. Con lo que se podrían disminuir la temperatura de sinterización y con ello el coste del procesado. [7]

El níquel es beta-estabilizador y un difusor rápido que acelera la auto-difusión en el metal de la matriz. En el sistema de Ti-Ni hay eutécticos y es conocido por la existencia de sus tres compuestos intermetálicos, el NiTi_2 (aparece a los 984°C) y Ni_3Ti (1380°C) son termodinámicamente más favorable que NiTi (1310°C) [8]. Estas fases intermedias son por lo tanto muy estables y no puede ser fácilmente eliminadas cambiando los parámetros de sinterización. Estos compuestos intermetálicos se caracterizan por mantener un alto grado de porosidad y poca homogeneidad después del proceso de sinterización, que puede ser producto de distintos factores: la *porosidad original* en el compacto en verde, la distinta velocidad de difusión que tienen los átomos de diferentes elementos (conocido como *Efecto Kirkendall*) y la densificación del material sinterizado que se relaciona, entre otras cosas, con el efecto de capilaridad que ocurre al formarse la fase líquida.[9]

Atendiendo al diagrama del sistema Ti-Ni, Figura 2.1, y para evitar en la medida de lo posible la aparición de intermetálicos se establecieron las siguientes aleaciones a estudiar:

- Ti-10%wt Ni

PROYECTO FIN DE CARRERA: ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE LA FASE LÍQUIDA EN ALEACIONES Ti-Ni OBTENIDAS POR PULVIMETALURGIA

- Ti-15%wt Ni

Con unas temperaturas de sinterización de 1000 y 1100°C.

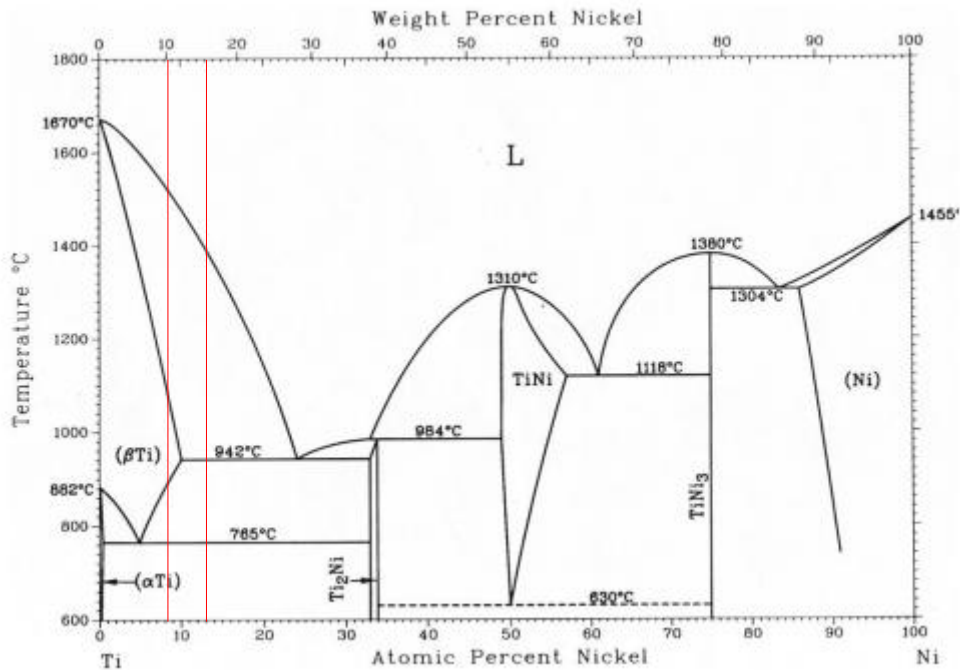


Figura 2.1. Diagrama de fases Ti-Ni. [65]

Debido al creciente interés del uso de hidruro de titanio en polvo en los últimos años también se va a analizar en este proyecto la diferencia que presenta frente al uso del polvo de titanio. Puede ser otra vía por la que se pueden abaratar costes.

Se ha dicho que el uso de polvo de TiH₂ como material de partida no sólo promueve la densificación sino que también mejora la homogeneización química en las muestras sinterizadas, obteniendo una menor porosidad, tamaño de poro más pequeño y más alta resistencia a la rotura, en comparación con los fabricados a partir del material de titanio. [10].

Como concluye Wang et al. [11], las principales ventajas de la utilización de polvo de TiH₂ en lugar de polvo de Ti son:

- **Compatibilidad:** polvo TiH₂ ha mostrado a compactar fácilmente debido a la reducción de soldadura en frío entre las partículas de hidruro y la fragmentación del polvo TiH₂ durante la compactación. Por lo tanto, se puede alcanzar una alta densidad en verde.
- **Control de oxígeno:** TiH₂ ayuda a reducir el contenido de oxígeno en el sinterizado. Las razones posibles son que los sitios intersticiales en la red de titanio están ocupadas por átomos de hidrógeno, y esto reduce la posibilidad de disolución de oxígeno, o que el hidrógeno liberado durante la sinterización se supone que tiene un efecto de limpieza mediante la eliminación de oxígeno de la partícula superficies [12].
- **Mejor sinterabilidad:** es más fácil sinterizar TiH₂ y obtener más de 99% de la densidad libre de poros que en la sinterización titanio, esto puede ser el resultado de los

PROYECTO FIN DE CARRERA: ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE LA FASE LÍQUIDA EN
ALEACIONES Ti-Ni OBTENIDAS POR PULVIMETALURGIA

defectos formados durante el proceso de dehidrogenación, lo que acelera el transporte de masa para la densificación.

3. MÉTODO EXPERIMENTAL

3.1 COMPOSICIONES A ESTUDIAR

En este proyecto se plantea el estudio y la obtención de materiales base titanio, tanto elemental como aleado con níquel, mediante técnicas pulvimetalúrgicas convencionales con el fin de obtener componentes que no supongan un alto coste su producción y que presenten altas prestaciones mecánicas que, en el caso de la pulvimetalurgia, se refleja en alcanzar elevadas densidades relativas tras su procesado junto con una microestructura fina y homogénea.

Las composiciones de las aleaciones de titanio-níquel en las que este proyecto se ha basado son:

- Ti – 10% Ni
- Ti – 15% Ni
- TiH₂ – 10% Ni
- TiH₂ – 15% Ni

En este apartado se describe la metodología de la investigación seguida y se detallan las características de los equipos utilizados. La primera etapa del trabajo ha consistido en una amplia búsqueda bibliográfica acerca de los procesos de obtención de polvos de titanio y de sus aleaciones, en especial las de titanio-níquel con el titanio como material base, así como del uso del polvo hidruro de titanio.

3.2 MATERIALES DE PARTIDA

Para la realización del trabajo se han utilizado dos polvos de titanio con diferente tamaño de partícula y un tipo de polvo de níquel.

Uno de los polvos de titanio ha sido fabricado por atomización por plasma en medio inerte (argón) y suministrados por la compañía AP&C Inc (Canadá). En la Figura 3.1 se puede apreciar la morfología esférica del polvo y la distribución del tamaño de partícula. El tamaño medio de partícula de 45 µm (Ti 45). En la tabla 3.1 se indican sus características.

Tabla 3.1. Características el polvo de titanio Ti-45

Tipo de polvo	Tamaño de partícula [μm]		Área superficial específica [m^2/g]	Densidad por picnometría de He [g/cm^3]	O [wt%]
	D_{V50}	D_{BET}			
Ti 45	29	$35,0 \pm 0,1$	$0,04 \pm 0,01$	$4,47 \pm 0,01$	$0,336 \pm 0,001$

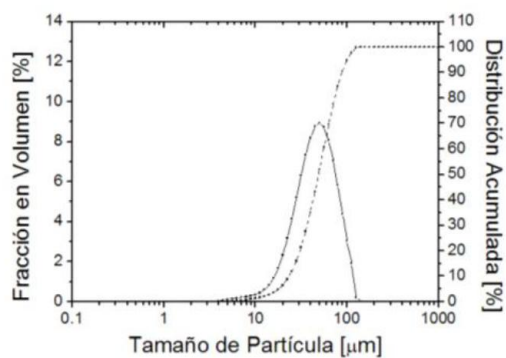
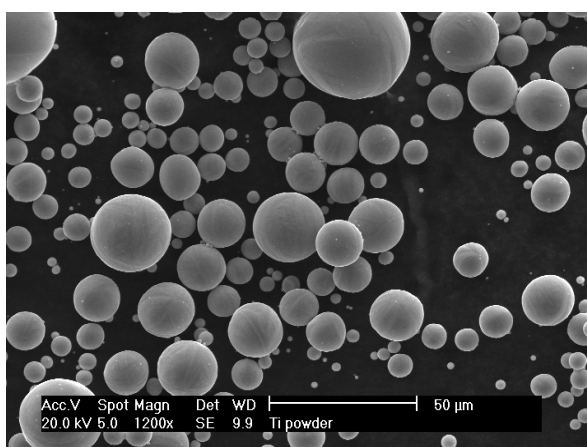


Fig 3.1. Micrografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) y distribución de tamaños de partícula de los polvos de partida de Ti 45.

El otro polvo de titanio utilizado es el hidruro de titanio. El tamaño de partícula no supera los 63 μm , fabricado por GfE Gesellschaft für Elektrometallurgie. En la tabla 3.2 se indican sus características y en la Figura 3.2 se puede apreciar la morfología del polvo mediante microscopía electrónica de barrido.

Tabla 3.2: Características del polvo de hidruro de titanio.

Tipo de polvo	Tamaño de partícula [μm]	Ti [%wt]	O [wt%]
TiH_2	< 63	> 99,6	0,084

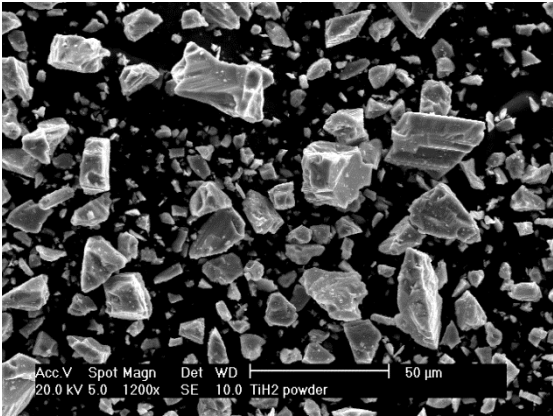


Fig 3.2 Micrografía de microscopía electrónica de barrido (SEM) del polvo TiH₂.

El metal aleante, el níquel, parte de un polvo con las características que se muestran en la tabla 3.3 y Figura 3.3. Material suministrado por la compañía M&C (Francia).

Tabla 3.3: Características del polvo de níquel.

Tipo de polvo	Tamaño de partícula [µm] D _v 50	Área superficial específica [m ² /g]	O wt%	Densidad [g/cm ³]
Ni 110	4,11	1,3100	0,525±0,025	8,6650

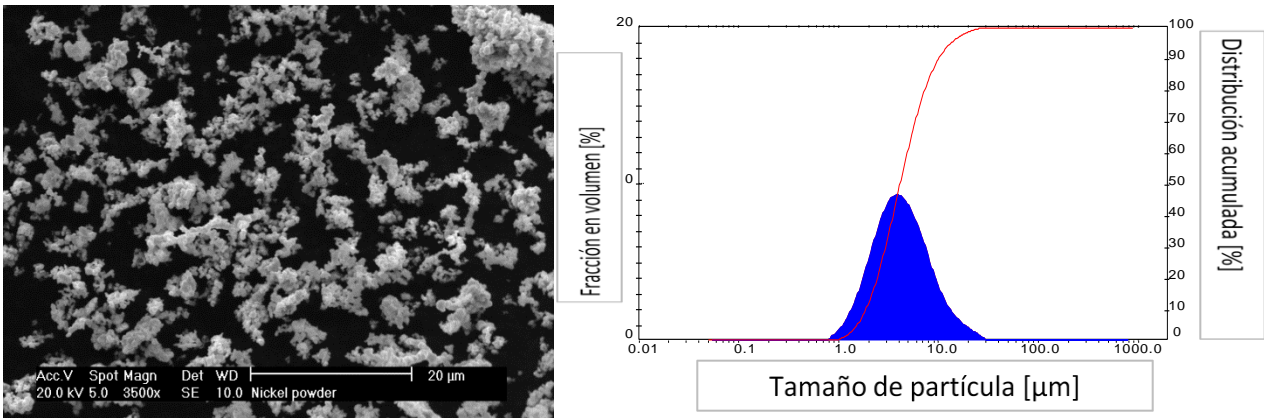


Fig 2.3: Micrografía de microscopía electrónica de barrido (SEM) y distribución de tamaños de partícula de los polvos de partida de Ni 110.

3.3 ESQUEMA DEL PROCESO EXPERIMENTAL

En la Figura 3.4 se muestra un esquema general del proceso seguido y un resumen de las técnicas de caracterización empleadas.



Fig. 3.4: Esquema del proceso experimental.

3.4 PROCESOS DE OBTENCIÓN

3.4.1 Mezcla

La mezcla de los polvos, con las composiciones mostradas en la Tabla 3.4, se obtuvo a partir de la mezcla convencional durante una hora en un mezclador tipo 'túrbula', Figura 3.5, con el fin de obtener una composición final homogénea

Para la formulación de la composición de las mezclas se ha empleado una balanza con una resolución de 10^{-2} g.

Tabla 3.4: Composiciones estudiadas

COMPOSICIÓN	NOMENCLATURA
Ti 45 + 10%wt Ni 110	Ti-10Ni
Ti 45 + 15%wt Ni 110	Ti-15Ni
TiH ₂ + 10%wt Ni 110	TiH ₂ -10Ni
TiH ₂ + 15%wt Ni 110	TiH ₂ -15Ni



Fig 3.5. Mezclador túrbula.

3.4.2 Compactación

La compactación de los polvos ya mezclados se hizo mediante prensado uniaxial empleando una matriz flotante cuyas paredes fueron lubricadas con estearato de zinc sometidas a una presión de 14 ton. El tipo de probeta realizada es cilíndrica utilizando alrededor de 3 mg de las mezclas en cada una de ellas.

3.4.3 Sinterización

La sinterización de los materiales se ha llevado a cabo en un horno tubular de alto vacío CARBOLITE HVT 15/50/450, con niveles de vacío en torno a los 10^{-5} mbar.

Los ciclos de sinterización se han realizado con velocidades de calentamiento y enfriamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Las temperaturas de sinterización han sido de 1000°C y 1100°C , se han mantenido durante tiempos de 60 minutos.

Se han empleado gránulos de zircona como sustrato de sinterización, rodeando las muestras y evitando el contacto del titanio con cualquier material susceptible de reaccionar con él.

3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

A continuación se describen las diversas técnicas utilizadas en el desarrollo experimental de este proyecto tanto en las probetas en verde como ya sinterizadas.

3.5.1 Propiedades físicas y químicas

- Densidad y porosidad

La medida de la densidad se hizo por dos vías, una obtenida por la Ley de Mezclas (ec. 3.1) y la otra empleando el picnómetro de Helio antes y después de la sinterización. La regla de las mezclas es adecuada para estimar las densidades de las mezclas de polvos, ya que los polvos conservan la propiedad aditiva de volúmenes y no reaccionan entre sí en la mezcla convencional empleada.

Para la densidad teórica basada en la Ley de Mezclas se procedió a los cálculos pertinentes.

$$\rho_{mezcla} = (1 - x) \cdot \rho_{base} + x \cdot \rho_{aleante} \quad (\text{ec.3.1})$$

Siendo:

ρ_{mezcla} la densidad de la aleación

ρ_{base} la densidad en este caso del titanio y del hidruro de titanio

$\rho_{aleante}$ la densidad en este caso del níquel

x, la fracción en volumen del níquel

La expresión empleada para el cálculo de la densidad relativa es la siguiente:

$$\rho(\%) = \frac{\rho_{geométrica}}{\rho_{teórica}} x 100 \quad (ec.3.2)$$

Donde,

$\rho_{geométrica}$ la densidad calculada a partir de sus dimensiones

$\rho_{teórica}$ la densidad calculada a partir de la Regla de Mezclas

Otro dato que se va a utilizar para poder discutir los resultados de densidad es la densificación que proporciona una medida del grado de sinterización que se ha alcanzado en los materiales respecto a la máxima variación de densidad que pueden experimentar, estableciendo el rango de variación como la diferencia entre su densidad en verde y su densidad teórica. Se calcula mediante la expresión:

$$Densificación (\%) = \frac{\rho_s - \rho_v}{\rho_T - \rho_v} x 100 \quad (ec.3.3)$$

Donde,

ρ_s es la densidad absoluta del material sinterizado (g/cm³)

ρ_v es la densidad en verde del material prensado (g/cm³)

ρ_T es la densidad teórica del material (g/cm³)

La densidad en verde se ha calculado geométricamente al igual que la densidad sinterizada y la densidad teórica se han calculado conforme a la Regla de Mezclas.

Para determinar la densidad de las piezas en verde y la densidad de los materiales sinterizados se ha utilizado también la picnometría de helio, que se basa en el principio de desplazamiento de fluido de Arquímedes y en la ley de Boyle para determinar el volumen y densidad del material [76]. El picnómetro empleado es el modelo Accupyc 1330 de Micrometrics. Con este equipo se determinan presiones con las que se calcula el volumen correspondiente, utilizando la ecuación de los gases perfectos. La muestra previamente se pesa, se purga el equipo con gas inerte (He) y, tras aplicar vacío, se llena con el gas y se mide la presión, a partir de la cual se calcula el volumen de gas desplazado.

La medida de densidad obtenida con el picnómetro será mayor que la obtenida por pesada y medida, debido a que en este caso el volumen empleado para el cálculo de la densidad es menor, ya que el helio penetra a través de la porosidad abierta de la probeta. Por

tanto, esta medida aporta información sobre la porosidad cerrada y con ella de la porosidad abierta y total. Los porcentajes relativos de porosidad residual total (P_{total}), porosidad cerrada ($P_{cerrada}$) y porosidad abierta ($P_{abierta}$) se han calculado respectivamente empleando las ecuaciones 3.4, 3.5 y 3.6.

$$P_{total}[\%] = \left(1 - \frac{\rho_{geométrica}}{\rho_{teórica}}\right) \cdot 100 \quad (ec.3.4)$$

$$P_{cerrada}[\%] = \left(1 - \frac{\rho_{picnómetro}}{\rho_{teórica}}\right) \cdot 100 \quad (ec.3.5)$$

$$P_{abierta}[\%] = P_{total} - P_{cerrada} \quad (ec.3.6)$$

Donde,

$\rho_{geométrica}$ es la densidad calculada geoméricamente (g/cm³)

$\rho_{picnómetro}$ es la densidad de las muestras sinterizadas por picnometría (g/cm³)

$\rho_{teórica}$ es la densidad teórica del material (g/cm³)

- Contenido en oxígeno

Para el análisis del contenido de oxígeno de los polvos de partida y de los materiales sinterizados de titanio y de hidruro de titanio se utilizó el equipo TC-500 de LECO Instruments siguiendo la norma ASTM B1409 [78].

El funcionamiento del analizador se basa en la fusión de las muestras y arrastre de los gases producidos mediante un gas inerte, generalmente helio, de manera que el oxígeno que se desprende de la muestra se combina para formar CO (gas) el cual se cuantifica en un detector de infrarrojos. La medida se realiza pesando una cantidad específica de muestra, tanto en forma de polvo como maciza, si bien en el caso de los polvos se precisa el uso de un papel de estaño para contenerlos. Posteriormente se coloca la muestra en una cestita de níquel cuya función es favorecer la fusión del titanio disminuyendo su punto de fusión. La medida se lleva a cabo en un crisol de grafito situado en el interior de un horno de inducción que funde la muestra, liberando el oxígeno disuelto en el polvo o en la pieza sinterizada.

La determinación de oxígeno y nitrógeno en titanio se ha llevado a cabo empleando el protocolo para la determinación de oxígeno y nitrógeno en metales reactivos/refractarios publicado por LECO [78, 79], y descritos en las normas ASTM E-1409 y ASTM E-1937 [80, 81].

- Variación dimensional

La variación dimensional se calcula como diferencia entre las dimensiones de la pieza en verde y la de la pieza sinterizada de acuerdo a la norma UNE-EN 24492:1999 [77], empleando la siguiente ecuación:

$$Variación\ dimensional\ [\%] = \frac{l_{verde} - l_{sinterizada}}{l_{verde}} \cdot 100 \quad (ec.3.7)$$

- **Variación másica**

La variación relativa de masa se ha realizado a partir de la medida del peso de las piezas antes y después de la sinterización, dato que aporta gran cantidad de información acerca de los procesos de oxidación y reducción. mediante la expresión:

La ecuación empleada para su cálculo se muestra en la siguiente ecuación, (ec.3.8).

$$\text{Variación másica [\%]} = \frac{m_{\text{verde}} - m_{\text{sinterizada}}}{m_{\text{verde}}} \cdot 100 \quad (\text{ec.3.8})$$

3.5.2 Análisis térmico

El análisis térmico engloba una serie de métodos en los que, variando de manera controlada la temperatura del sistema, se mide de forma continua una magnitud física del material y se registra su evolución con la temperatura. Las técnicas utilizadas son las siguientes:

- Termogravimetría (TG): mide la evolución del peso de la muestra al aplicar un ciclo de temperatura.
- Análisis Térmico Diferencial (DTA “Differential Thermal Analysis”): ante un mismo ciclo térmico se mide la diferencia entre la temperatura de la muestra y la de una referencia que no experimenta ningún cambio en el rango de temperaturas de estudio.

El equipo utilizado fue un Setaram Setsys “Evolution”, el cual permite un análisis térmico simultáneo que combina las técnicas de análisis térmico diferencial (DTA) y termogravimetría (TG), de manera que se obtiene la variación simultánea de ambos parámetros (DTA: cambios físicos en el material y TG: pérdida o ganancia de peso) durante el ciclo térmico. Los ensayos se han realizado en atmósfera protectora de argón, empleando un ciclo térmico compuesto por una rampa de calentamiento hasta los 1400 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °/min. De esta forma se abarca todo el intervalo de temperaturas convencionalmente empleado para procesar titanio.

3.5.3 Análisis microestructural

Dentro del análisis microestructural lo primero ha sido la preparación metalográfica de las muestras mediante desbaste y pulido. Para el desbaste se han empleado papeles abrasivos de carburo de silicio con una granulometría de 180, 400, 600, 1000 grano/mm², empleando agua como refrigerante.

El pulido se ha realizado en dos etapas, empleando paños impregnados con una suspensión de partículas de alúmina en agua, con tamaños de 1µm y 0,3 µm.

A continuación se procedió al embutido de las probetas en resina conductora para finalmente proceder a la utilización del microscopio electrónico de barrido en el que se bombardea la muestra con un haz de electrones en condiciones de ultra alto vacío, y se detectan las señales emitidas. Las señales utilizadas para generar la imagen son electrones secundarios y electrones retrodispersados. Los electrones retrodispersados son direccionales, por lo que sólo revelan detalles de la muestra que estén en línea con el sistema de detección. Su número aumenta cuando aumenta el número atómico de los elementos de la muestra, permitiendo obtener contraste debido a composición. Los electrones secundarios, al no ser direccionales permiten apreciar detalles que forman una imagen de apariencia tridimensional (topografía).

El microscopio utilizado en este trabajo es un microscopio electrónico de barrido Philips XL-30 con una sonda EDAX-DX4 de Philips. La sonda EDAX (Energy Dispersive Analysis of X-Ray), permite analizar la emisión de rayos X que proviene de la zona de la muestra que se está excitando. De esta forma proporciona información semicuantitativa de la composición de la muestra en determinados puntos o áreas de la superficie.

3.5.4 Análisis por difracción de rayos X (DRX)

Mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) se ha comprobado la composición de los materiales sinterizados. La difracción se ha realizado sobre la sección desbastada y pulida de los materiales, empleando la misma preparación metalográfica que la realizada para el análisis metalográfico.

La técnica de difracción de rayos X se ha utilizado para identificar las distintas fases presentes en los materiales.

Este ensayo se realizó en el Instituto de Cerámicas y Vidrios.

3.5.5 Microdureza

Se ha evaluado la microdureza Vickers de los polvos de titanio base en un microdurómetro de la casa TIME Technology Europe, modelo HVS-1000. Se han llevado a cabo 10 medidas HV0.05 de cada tipo de polvo, empleando una carga de 0,098N.

Se ha procurado seleccionar partículas dentro de un mismo rango de tamaño, para evitar la posible influencia del tamaño de partícula en la dureza.

Para llevar a cabo las medidas se ha realizado una preparación metalográfica previa de las partículas mediante su embutición en resina, desbaste con papel de SiC con granulometría de 1000, y pulido con partículas de Al₂O₃ de 0,3 µm. Los ensayos fueron realizados según la norma ASTM B 933[82].

4. RESULTADOS

En este apartado se muestran los resultados de los ensayos realizados y se compararán con los obtenidos a su vez del polvo de titanio sin alear, tanto del Ti45 como del polvo de hidruro TiH_2 .

Recordar que una vez sinterizado el polvo de hidruro éste se descompone obteniendo sólo titanio por lo que, para no llevar a error, cuando se haga referencia a los materiales sinterizados a partir del polvo de hidruro se señalará con un apóstrofe (Ti').

4.1 Propiedades físicas y químicas

Por su importante efecto en las propiedades mecánicas finales, se han evaluado propiedades físicas como la densidad final del sinterizado y la porosidad. Además, se ha estudiado la variación másica y dimensional debida al proceso de sinterización, que si bien no tiene un efecto directo sobre las propiedades, es de gran importancia de cara a mantener y/o controlar unas tolerancias dimensionales adecuadas durante el proceso de fabricación.

4.1.1 Densidad y porosidad

Para evaluar la densidad y algún cambio en la porosidad, se comparan estas propiedades en verde y después de la sinterización a las dos temperaturas estudiadas, 1000 °C y 1100 °C.

En la tabla 4.1 se muestran las densidades teóricas, en verde y después de la sinterización y en la tabla 4.2 las densidades relativas. La teórica es la obtenida por la Regla de Mezclas (ec.3.1), las densidades en verde y tras sinterización mediante medida de masa y dimensiones. La densidad relativa según ecuación ec.3.3.

Tabla 4.1. Valores de densidad de los materiales estudiados.

Material	Densidad Teórica [g/cm ³]	Densidad en Verde [g/cm ³]	Densidad sinterización 1000 °C [g/cm ³]	Densidad sinterización 1100 °C [g/cm ³]
Ti	4,51	3,53±0,26	3,63±0,21	3,20±0,17
Ti – 10% Ni	4,73	4,01±0,55	4,20±0,06	4,24±0,01
Ti – 15% Ni	4,86	4,22±0,03	4,44±0,01	
Ti'	3,76	3,43±0,07	4,19±0,11	4,32±0,05
Ti' – 10% Ni	3,98	3,57±0,01	4,32±0,04	4,39±0,02
Ti' – 15% Ni	4,10	3,65±0,02	4,45±0,07	

Tabla 4.2. Valores de la densidad relativa de los materiales estudiados.

Material	Densidad relativa en verde [%]	Densidad relativa sinterización a 1000 °C [%]	Densidad relativa sinterización a 1100 °C [%]
Ti	76,43	80,59	70,87
Ti – 10% Ni	84,77	88,70	89,59
Ti – 15% Ni	86,90	91,19	
Ti'	91,03	92,86	95,86
Ti' – 10% Ni	89,56	91,40	92,80
Ti' – 15% Ni	89,05	91,56	

Debido al exceso de fase líquida generada durante la sinterización a 1100°C de las probetas con el 15% de níquel, no se ha podido llevar a cabo su caracterización completa. El exceso de fase líquida distorsionó la geometría de las piezas atrapando las bolas de zircona puestas en el fondo de la barquilla de alúmina.

En la figura, Fig.4.1, se muestran los valores de las densidades geométricas y de las densidades relativas de todos los materiales tanto en verde como en las dos sinterizaciones realizadas. Señalar que para el cálculo de densidad relativa de los materiales que partieron de polvo de hidruro de titanio, en los valores de después del sinterizado se ha utilizado la densidad teórica de los materiales a base de Ti45 ya que después de sinterizar ya no tenemos hidruro, sólo titanio.

La densidad de las muestras aumenta con la temperatura de sinterización consiguiendo mejores resultados conforme mayor sea el contenido de níquel y gracias al uso de hidruro de titanio puesto la pérdida de hidrógeno conlleva una disminución de la porosidad.

Estos resultados en la densidad concuerdan con lo estudiado por Liu, Bishop y Puncket en 2015 [83] en este trabajo la adición de níquel favorece la densificación, al igual ocurre con el aumento de la temperatura de sinterización. No obstante, indican que si el contenido de níquel sobrepasa el 10% en peso el pico de densificación se da a 1200 °C. Sin embargo, el volumen de fase líquida formada es tan alto que distorsiona el compacto llegando a fundir. Este fenómeno, fue el que precisamente ha ocurrido con los materiales con un 15% de níquel, sinterizados a 1100 °C, como se ha comentado anteriormente.

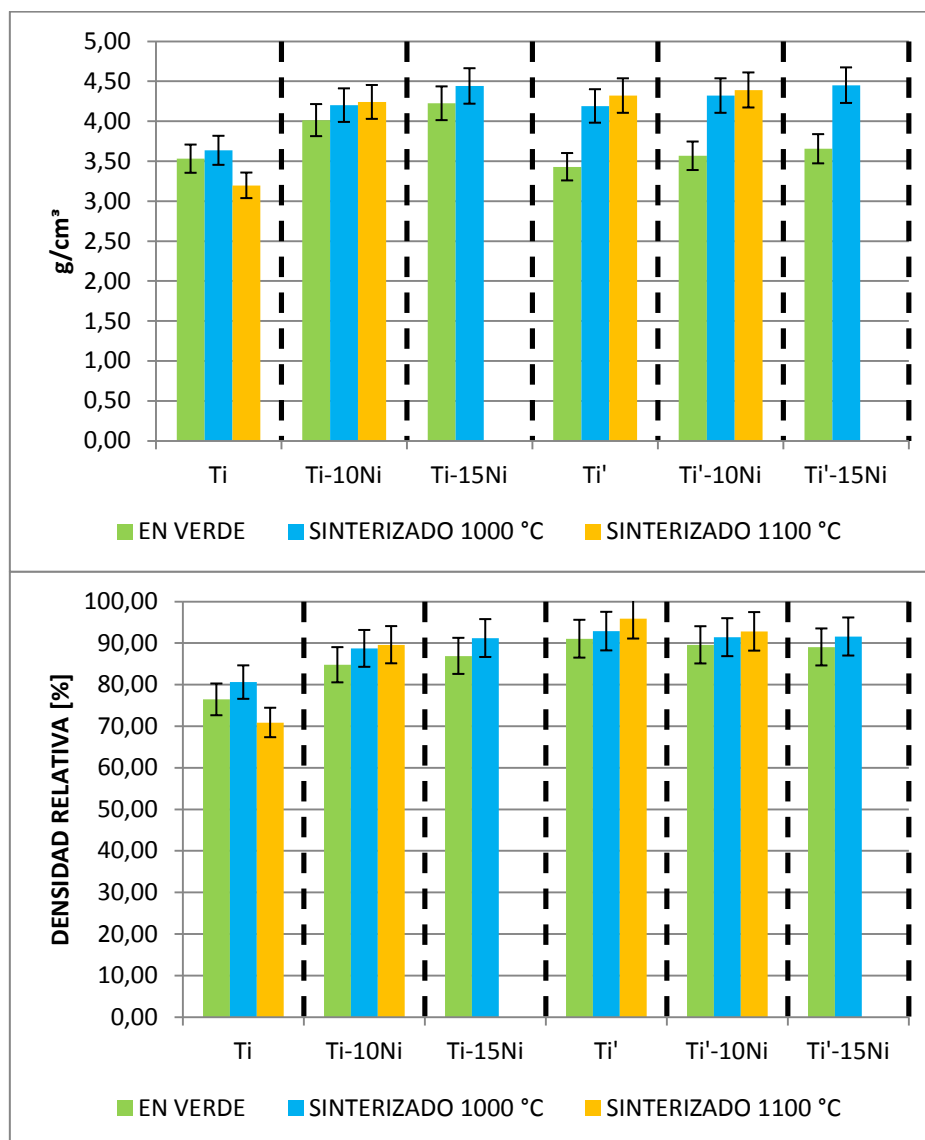


Fig. 4.1 Valores de densidad geométrica y densidad relativa obtenidos en verde y sinterizados.

En cuanto a la porosidad los resultados se resumen en la tabla 4.3, se observa que la porosidad disminuye al aumentar la temperatura de sinterización y la cantidad de aleante, siendo coherente con los valores de densidad. También se obtienen valores más bajos en los materiales que parten de polvo de hidruro lo cual era de esperar por el efecto de la dehidrogenización. Se profundizará más en esto cuando se analice la microestructura de los materiales.

Estos datos se basan en los resultados de los ensayos de picnometría por lo que se ha hecho la suposición de que cuando la densidad del picnómetro supera el valor de la densidad teórica se considerará que la porosidad total es porosidad abierta.

Los datos obtenidos de porosidad para el titanio elemental son muy altos debido a que se trata de un polvo esférico y pequeño, es decir, tiene mala compresibilidad.

Tabla 4.3. Datos de porosidad total, cerrada y abierta en las muestras.

POROSIDAD TOTAL		
MATERIAL DE PARTIDA	SINTERIZADO 1000 °C [%]	SINTERIZADO 1100 °C [%]
Ti	19,41	29,13
Ti – 10% Ni	11,30	10,41
Ti – 15% Ni	8,45	-
Ti'	8,81	5,89
Ti' – 10% Ni	8,01	6,89
Ti' – 15% Ni	7,49	-
POROSIDAD CERRADA		
MATERIAL DE PARTIDA	SINTERIZADO 1000 °C [%]	SINTERIZADO 1100 °C [%]
Ti	0,00	0,00
Ti – 10% Ni	4,17	5,71
Ti – 15% Ni	5,22	-
Ti'	0,00	0,00
Ti' – 10% Ni	4,43	5,08
Ti' – 15% Ni	5,77	-
POROSIDAD ABIERTA		
MATERIAL DE PARTIDA	SINTERIZADO 1000 °C [%]	SINTERIZADO 1100 °C [%]
Ti	19,41	29,13
Ti – 10% Ni	7,98	4,74
Ti – 15% Ni	2,43	-
Ti'	8,81	5,89
Ti' – 10% Ni	4,17	1,81
Ti' – 15% Ni	1,72	-

4.1.2 Contenido en oxígeno

Se ha medido mediante el ensayo químico de LECO la cantidad de oxígeno de los polvos utilizados en este proyecto, realizando tres análisis a cada muestra. En la tabla 4.4 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 4.4: Valores de contenido en oxígeno

Material	Sinterizado 1000 °C [%wt O]	Sinterizado 1100 °C [%wt O]
Ti	0,41±0,03	0,35±0,06
Ti'	0,21±0,02	0,09±0,07
Ni	0,52±0,03	

Se puede apreciar que el contenido en oxígeno presente en las muestras con la temperatura y con el uso de hidruro de titanio. No obstante debido a que el titanio reacciona con el ambiente formando una capa instantánea de óxido a modo de protección siempre se va a obtener contenido en oxígeno.

4.1.3 Variación dimensional

En la Fig. 4.3 se representa la variación dimensional medida en los distintos materiales después del ciclo de sinterización.

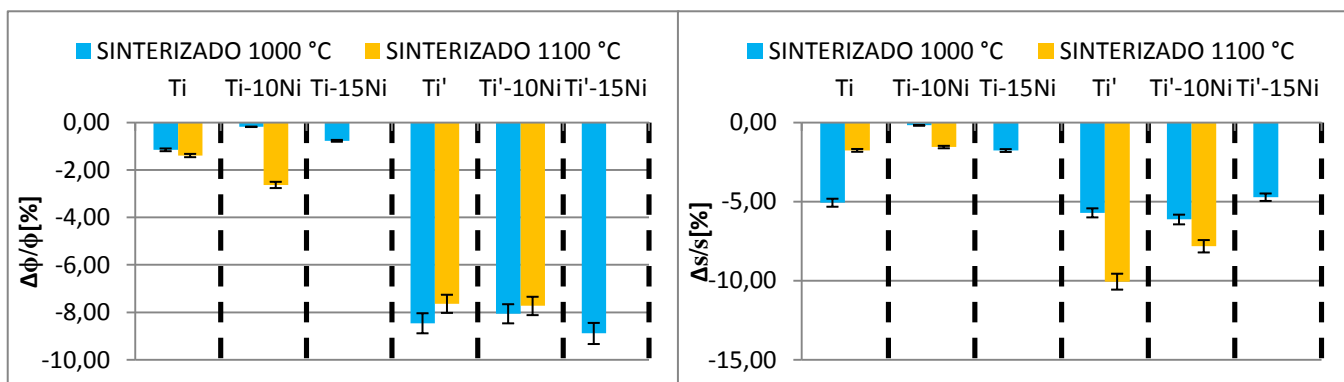


Fig. 4.3 Variación dimensional diametral (gráfico de la izquierda) y del espesor (gráfico de la derecha).

En los gráficos se observa la contracción sufrida por todos los materiales siendo mayores en el sinterizado a 1100 °C es mayor en las dos direcciones, tanto en el diámetro como en el espesor. Esto puede ser debido a que a 1100 °C se ha formado más fase líquida y la difusión atómica en el líquido es más rápida que la correspondiente a un proceso de difusión en estado sólido.

Sin embargo, hay que tener en cuenta que el control de la variación dimensional de los compactos resulta complicado y que es complejo optimizar el proceso debido al gran número de parámetros que entran en juego cuando hay fase líquida presente [84]:

- la convivencia de tres fases en el interior del compacto (sólido, líquido y vapor)
- la solubilidad mutua entre las fases
- los cambios en la viscosidad

- la fluidez del líquido
- los gradientes de composición presentes entre las fases.

Cabe señalar también que el uso de hidruro supone una contracción mayor que puede ser debida al proceso de dehidrogenización y a que también forma fase líquida

4.1.4 Variación másica

Los resultados de variación másica obtenidos para las muestras de titanio elemental están influidos por la baja compresibilidad del polvo al tratarse de polvo esférico y de tamaño de partícula pequeño provocando la delaminación de las muestras, la rotura ocasional e incluso pequeños desprendimientos de polvo durante su manipulación al guardarlas, al pesarlas, medirlas e incluso al introducirlas en el horno (Fig.4.4).

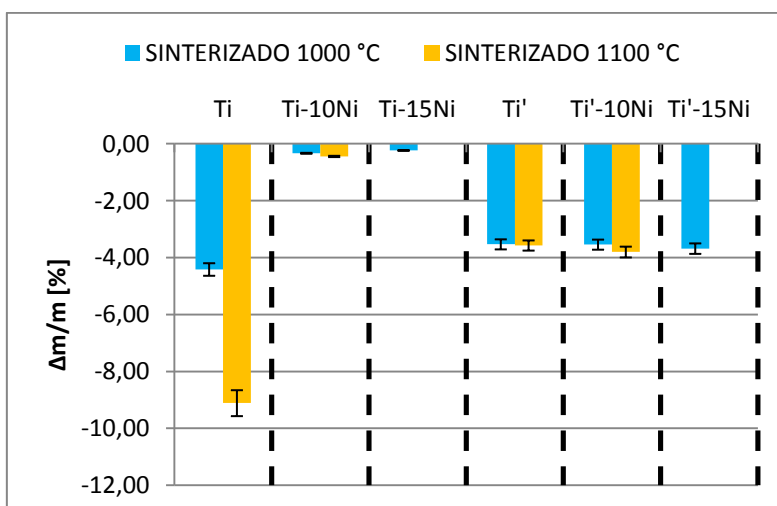


Fig. 4.4. Gráfico da la variación de masa de los materiales a distintas temperaturas de sinterización.

A la vista del gráfico se observa que cuando la temperatura de sinterización es mayor la pérdida de masa aumenta. Otro aspecto y que es el más llamativo es la diferencia entre el uso de titanio elemental y del hidruro de titanio en la que éste último sufre una pérdida de masa mayor debido a la dehidrogenización, proceso que también provoca la disminución de óxidos por su carácter reductor. En el hidruro de titanio cabe suponer que parte de la masa que pierde debe corresponder al hidrógeno que se elimina, que calculado con las densidades y pesos moleculares resulta un 3,4% de masa de hidrógeno para Ti'-10%Ni y un 3,6% para Ti'-15%Ni.

Analizando los datos de la tabla 4.5 y con la información de contenido de oxígeno de la tabla 4.4 comprobamos para el Ti'-10%Ni en la sinterización a 1000 °C que además de eliminar todo el hidrógeno también se ha perdido parte del oxígeno del titanio, un 0,14% del 0,36% que había, teniendo en cuenta las proporciones de la aleación. Para el mismo material sinterizado a

1100 °C tenemos que la pérdida de masa es por la pérdida de hidrógeno (3,4%), del oxígeno del Ti' (0,36) y casi la totalidad del oxígeno del níquel (0,04%) quedando tan sólo un 0,01%. Finalmente para el Ti'-15%Ni el resultado es la eliminación del hidrógeno (3,6%), del oxígeno del titanio (0,03%) y del 0,05% de oxígeno del níquel del 0,07% total.

Tabla 4.5: Valores de pérdida de masa para aleaciones de Ti'.

	Sinterizado 1000 °C $\Delta m/m$ [%]	Sinterizado 1100 °C $\Delta m/m$ [%]
Ti'-10%Ni	-3,54	-3,8
Ti'-15%Ni	-3,68	

4.2 Análisis térmico

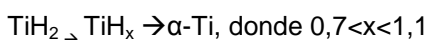
Para tener una referencia se ha hecho el mismo ensayo bajo las mismas condiciones tanto al polvo de titanio, Ti45, como al polvo de hidruro de titanio. De sus diagramas DTA-Tg, Fig.4.5, podemos hacernos una idea de lo que ocurrirá, a modo de blanco, en los materiales estudiados. A continuación se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de análisis térmicos realizados a las muestras de estudio.

Para el titanio, Ti45, se tiene:

- 1 \rightarrow a los 901 °C hay una reacción endotérmica corresponde al cambio alotrópico $\alpha \rightarrow \beta$.
- 2 \rightarrow a la temperatura de 887 °C en el enfriamiento es la reacción exotérmica del cambio alotrópico $\beta \rightarrow \alpha$.

Para el hidruro de titanio, se observa:

- 1 \rightarrow zona que corresponde a la dehidrogeización proceso endotérmico en el que se distinguirán las dos etapas de la descomposición del hidruro [85]:



La temperatura de onset de 400°C. Se pueden apreciar los dos picos endotérmicos correspondientes a las dos fases del proceso a los 477 °C, la primera, y a los 562 °C la segunda. La descomposición del hidruro parece tener su temperatura de offset en 620 °C.

- 2 \rightarrow a los 781°C, reacción endotérmica del cambio alotrópico $\alpha \rightarrow \beta$, el pico exotérmico en el enfriamiento con el que coincide se identifica con su proceso reversible en 3, 896 °C.

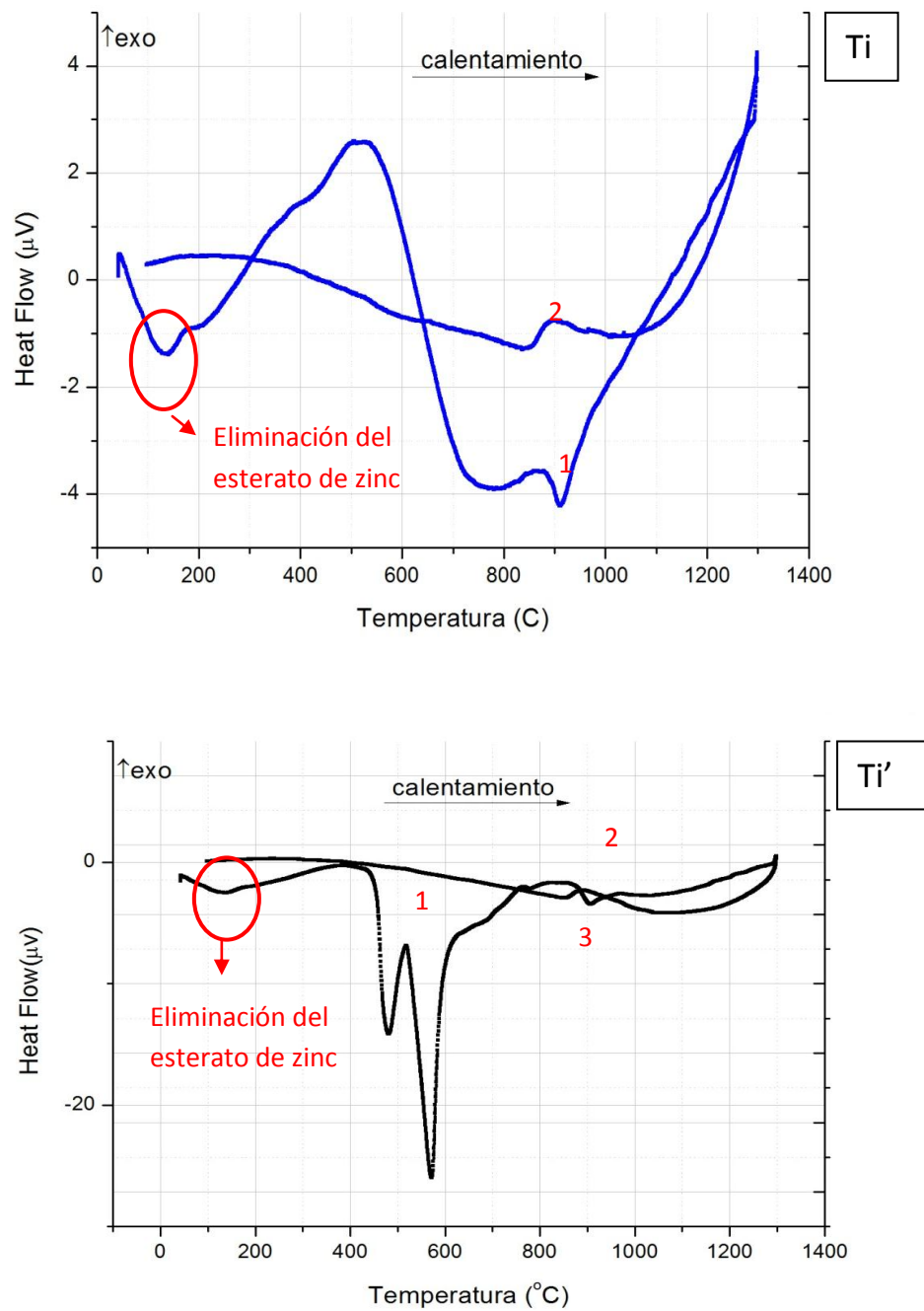


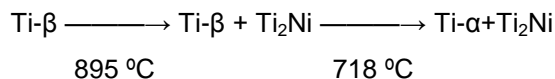
Fig. 4.5. Diagramas ATD-Tg de titanio y de hidruro de titanio.

Señalar que para los cuatro materiales, a una temperatura de 150 °C, aparece una reacción endotérmica que se debe a la eliminación del lubricante que se usó en la etapa de compactación de probetas, hecho que también se ha visto en los diagramas de sólo titanio.

4.2.1 Ti-10%wtNi

En la figura Fig. 4.6, se muestra las curvas DTA y Tg de la aleación de titanio con un 10% en peso de níquel. En ella nos encontramos con una primera reacción exotérmica a 682 °C que corresponde a la transformación eutéctode, $\text{Ti-}\alpha + \text{Ti}_2\text{Ni}$. A continuación la siguiente reacción ocurre a 771 °C cuyo sentido es endotérmico, es debida al cambio alotrópico del titanio, $\alpha \rightarrow \beta$. Siguiendo con el calentamiento se encuentra otra reacción exotérmica a 1013 °C y dado a que esa temperatura, según el diagrama de fases Ti-Ni (Fig. 4.7) se debería tener, $\text{Ti-}\beta + \text{Ti}_2\text{Ni} + \text{Líquido}$ se puede decir que lo que ha ocurrido es que más formación de Ti_2Ni , hecho que se confirma con las referencias [86, 87].

En el enfriamiento aparecen dos reacciones exotérmicas a 895 °C y a 718 °C que dado a su coincidencia con los últimos picos del calentamiento y según diagrama de fases Ti-Ni, ha ocurrido lo que sigue:



En cuanto a la información que resulta de la curva Tg es que la pérdida de masa no supera el 0,5%, es un valor poco más alto de lo resultado en los ensayos realizados que dan una pérdida del 0,1%.

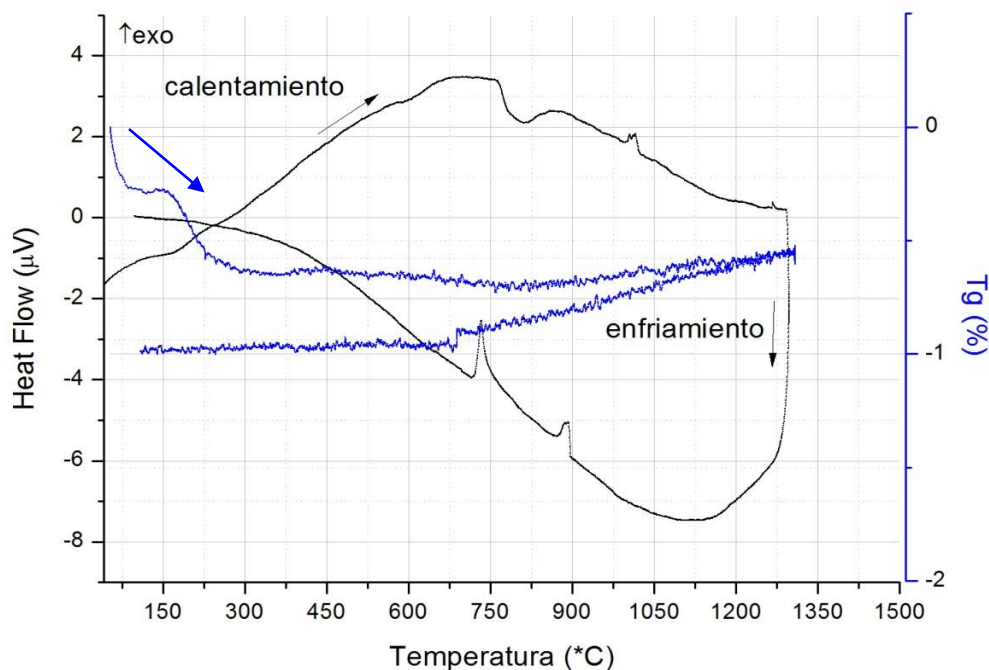


Fig. 4.6. Diagramas ATD-Tg del material Ti-10%wt Ni.

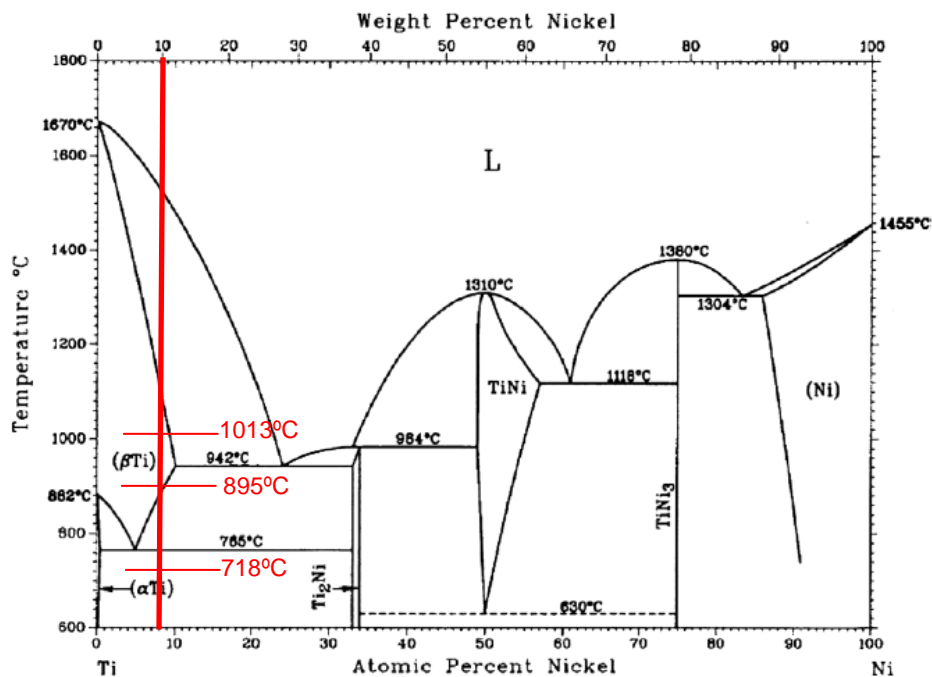
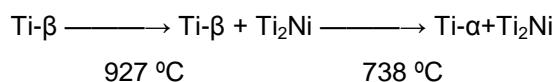


Fig. 4.7. Diagrama de fases Ti-Ni

4.2.2 Ti-15%wtNi

Para este material (Fig. 4.8) el comportamiento es parecido al del Ti-10%Ni pero con alguna diferencia o reacciones más acusadas que en el material anterior. En el calentamiento nos encontramos con dos reacciones exotérmicas a 682 °C y a 983 °C que corresponden a reacciones en estado sólido de la formación del intermetálico Ti₂Ni. Se puede ver fácilmente que seguidamente de la segunda reacción exotérmica, a 1063 °C, hay una reacción endotérmica que da lugar a la fase líquida y que es propiciada por el calor liberado de estas dos reacciones en estado sólido y al calentamiento externo continuo al que se le ha sometido, este hecho se corrobora Chen, Liss y Cao en 2015 [88]. Al igual que para un contenido del 10%Ni se da la reacción endotérmica del cambio alotrópico del titanio, α→β, a 771 °C.

En el enfriamiento al igual que en el material anterior, con la ayuda del diagrama de fases (Fig. 4.9) y de la lectura de las reacciones presentes en el calentamiento quedan identificadas las tres reacciones exotérmicas existentes en la curva del ATD. La primera, a 985 °C es la reversibilidad de la fase líquida y las dos siguientes



Todas las reacciones son de más intensidad lo que tiene sentido pues al aumentar el contenido de níquel que difunde muy bien por el titanio, propiciará la formación de más fase líquida que ya se evidenció en el estudio de la densidad y variación dimensional. En cuanto la variación másica en este caso también coinciden los resultados del Tg y del cálculo realizado, apenas hay cambio.

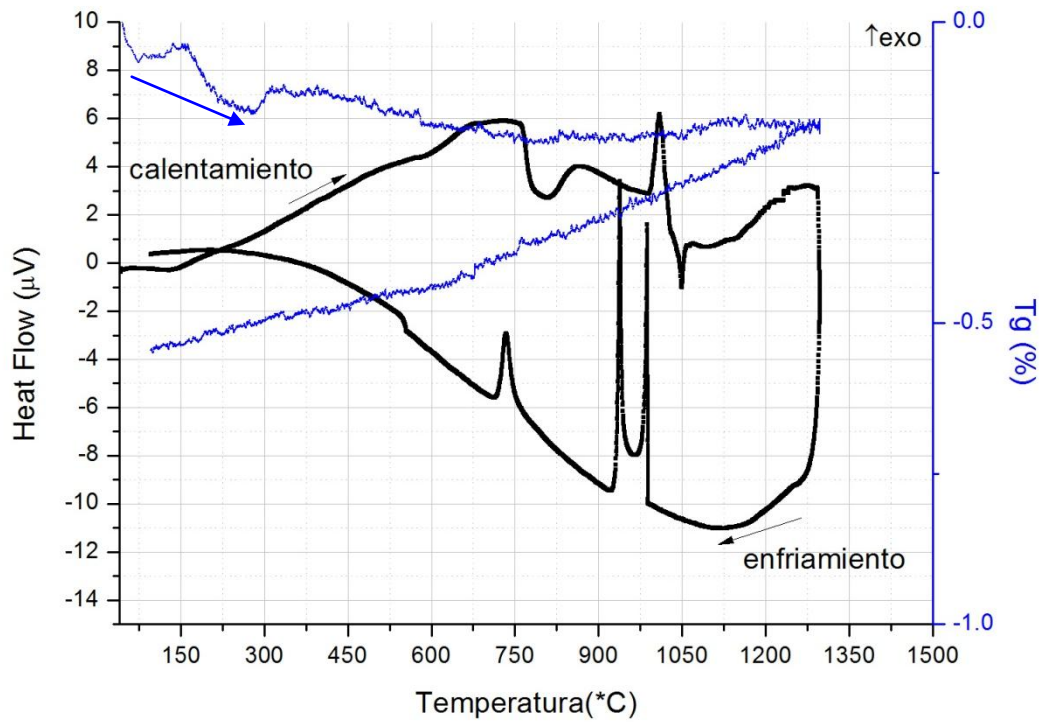


Fig. 4.8. Diagramas ATD-Tg del material Ti-15wt Ni.

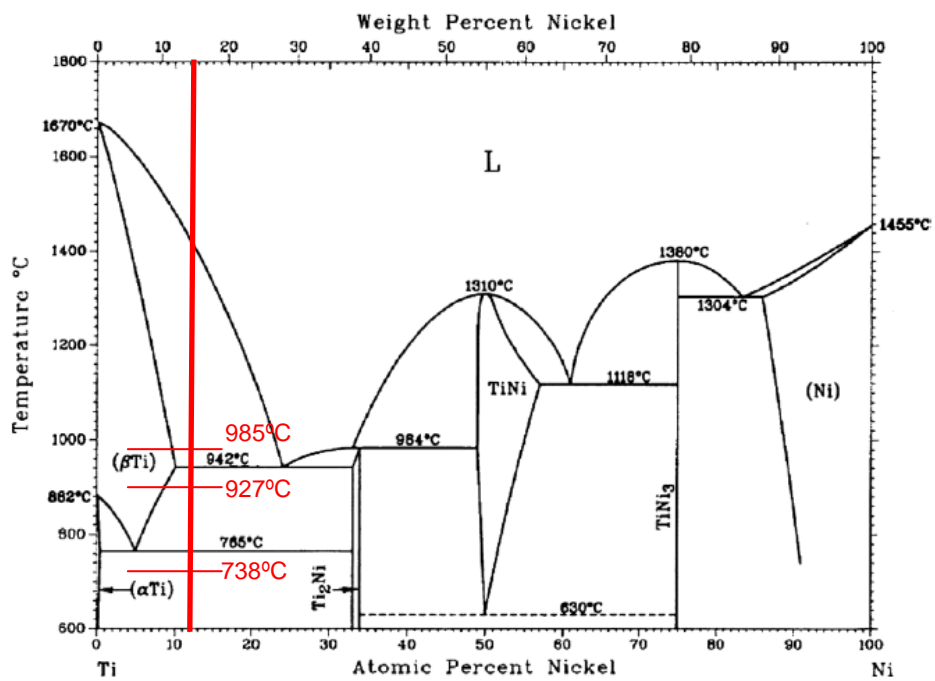
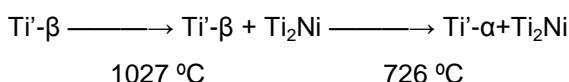


Fig. 4.9. Diagrama de fases Ti-Ni

4.2.3 TiH_2 -10%wtNi

En este material al partir de polvo de hidruro de titanio nos encontramos con el proceso de dehidrogenización, como ya se vio que sucedía en el mismo material sin alear. Esta zona que tiene un onset de 308°C que es el comienzo de la pérdida de hidrógeno que queda reflejado en la curva Tg que empieza a disminuir la masa. Se identifican los dos picos endotérmicos correspondientes a las dos fases del proceso, la primera a 502 °C y la segunda a 533 °C. El offset de esta descomposición del hidruro se sitúa en 748 °C. Dentro de este rango de temperaturas tendrá lugar la transformación eutéctode, $\alpha + \text{Ti}_2\text{Ni}$, y el cambio alotrópico que deben haber sido enmascaradas por este proceso. Las dos reacciones endotérmicas responsables de la dehidrogenización puede superponerse o enmascarar las reacciones en estado sólido exotérmicas en las que se forma el intermetálico si las comparamos con el Ti-10%Ni (Fig. 4.7). Cuando la temperatura supera los 1000 °C, se puede intuir un pico exotérmico (1007 °C) seguido de otro endotérmico (1055 °C), responsables de más formación de intermetálico y de fase líquida respectivamente. Parece que está inhibido por la dehidrogenación al igual que ocurre en los estudios de Gang Chen en su tesis en 2014 [87].

En el enfriamiento no hay cambio de comportamiento comparando con Ti-10%Ni:



La curva Tg nos confirma el dato de pérdida de masa obtenido analíticamente, no supera el 3,7%.

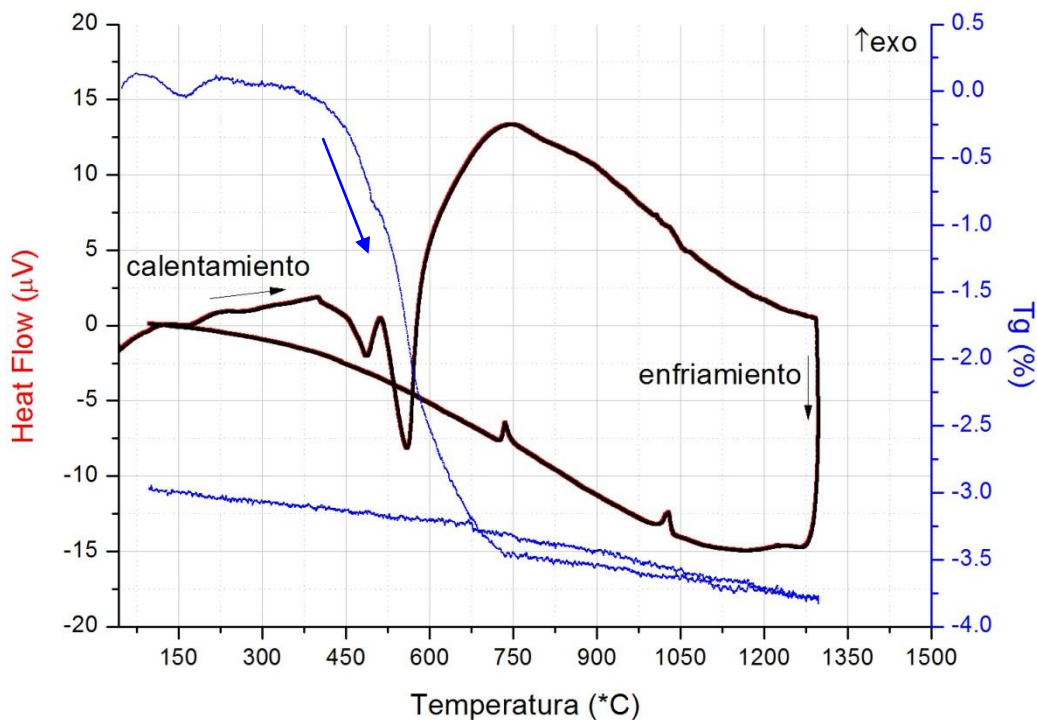


Fig. 4.10. Diagramas ATD-Tg del material Ti'-10%wtNi.

4.2.4 TiH_2 -15%wtNi

Tiene el mismo comportamiento térmico que el anterior con la diferencia de que a más adición de níquel el enmascaramiento que produce la dehidrogenización es no es tan fuerte aunque sigue presente. La descomposición del hidruro tiene su onset a 437 °C, coincidiendo con la pérdida de masa del Tg, el offset situado en 620 °C. Las dos fases endotérmicas del proceso se sitúan a 457 °C y a 522 °C. A 792 °C se observa la reacción endotérmica del cambio alotrópico del Ti, $\alpha \rightarrow \beta$, pero ahora sí es más perceptible lo cual es porque el contenido en peso de níquel es mayor. Se puede intuir una de las reacciones exotérmicas que dan lugar al intermetálico a 1025 °C y a continuación una suave reacción endotérmica a 1050 °C que indica la formación de fase líquida.

En el enfriamiento no se identifican reacciones y en cuanto a la variación de masa que se desprende del Tg, 0,5%, no tiene nada que ver con el 3,7% calculado anteriormente. Estos dos hechos pueden ser debidos a que en este ensayo el material fundió rompiendo el crisol de medida.

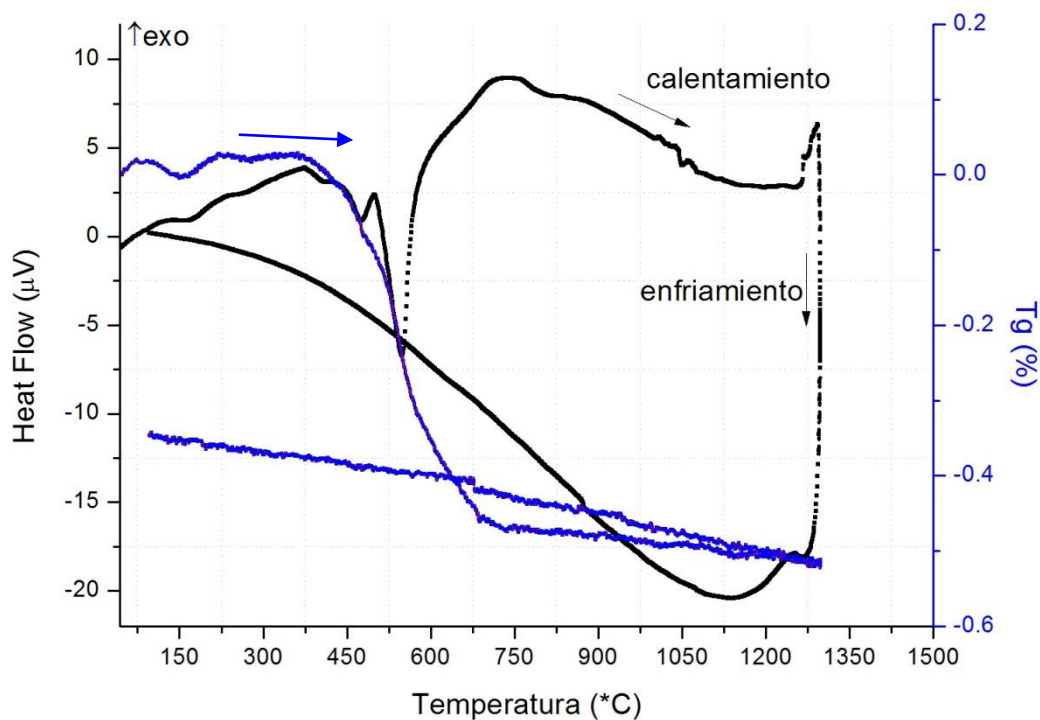


Fig. 4.11. Diagramas ATD-Tg del material de partida TiH_2 -15%wt Ni.

4.3 Análisis microestructural

Las microestructuras desarrolladas durante la sinterización son consecuencia de la interacción entre los distintos componentes de la mezcla de polvos a las distintas temperaturas de sinterización, 1000 y 1100 °C, y un enfriamiento a 5 °C/min en vacío.

En la Fig. 4.12 se pueden observar las micrografías del titanio tras el sinterizado a partir de Ti45 y a partir de hidruro de titanio. A primera vista parece que al aumentar la temperatura de sinterización disminuye la porosidad. En cuanto al tamaño de grano no hay diferencia entre el Ti y el Ti'.

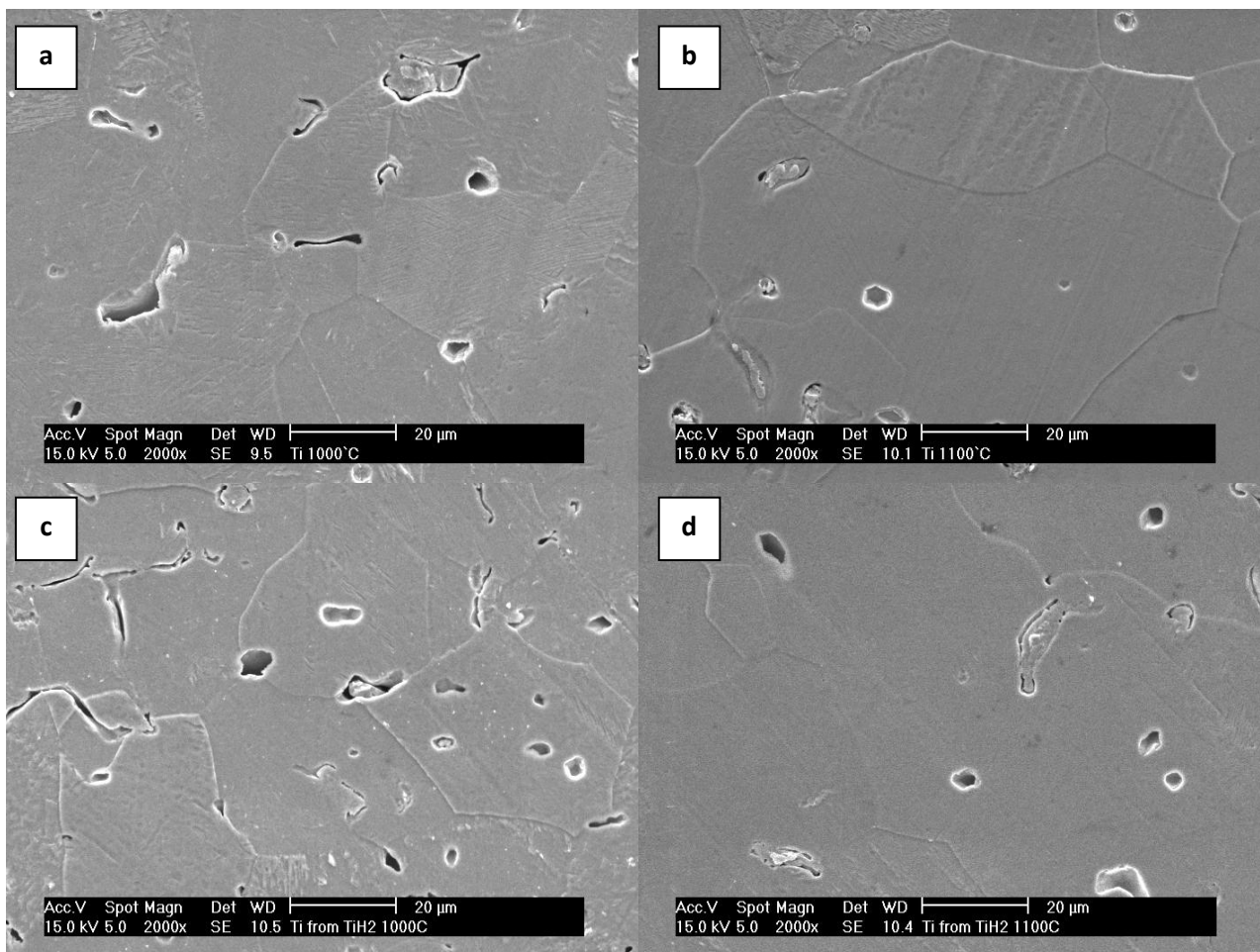


Fig. 4.12. Imágenes de la microestructura del material Ti sinterizado a 1000 °C durante una hora (a), mismo material sinterizado a 1100 °C (b); imagen del Ti' sinterizado a 1000 y a 1100 °C corresponden a (c) y (d) respectivamente.

4.3.1 Ti-10%wtNi

- **T sinterización = 1000 °C**

A esta temperatura de sinterización, lo que muestran las micrográficas es la formación de intermetálico Ti_2Ni en los bordes de grano, es la fase de color blanco. Presenta poros grandes y también poros pequeños, éstos últimos son resultados del efecto Kinkerdall. Por lo que se puede ver en las imágenes parece que el proceso se ha ajustado bastante bien al diagrama de Ti-Ni (Fig. 4.7) pues el resultado final es Ti- α + Ti_2Ni . (Fig. 4.13)

Se han realizado análisis de las zonas con intermetálico y efectivamente es Ti_2Ni como queda representado en la tabla 4.6.

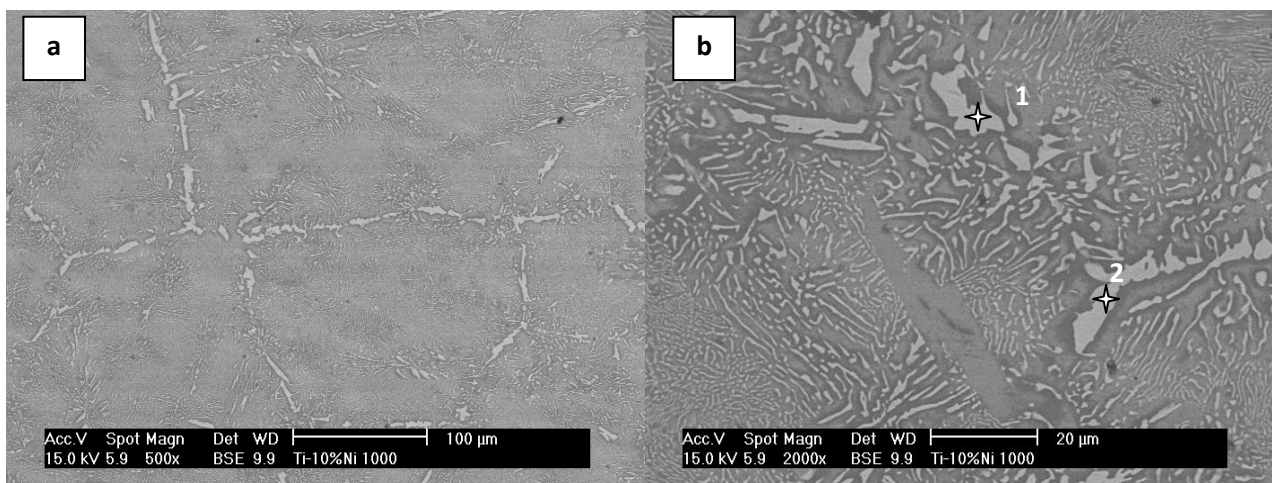


Fig. 4.13. Imágenes de la microestructura del material Ti-10%Ni sinterizado a 1000 °C durante una hora, detalles de BSE de la formación de intermetálico en el borde de grano (izquierda) y detalle a más aumentos en bse (derecha) con los puntos donde se realizó análisis marcados.

Tabla 4.6. Datos de análisis de la muestra Ti-10%Ni a 1000 °C.

	ZONA INTERMETÁLICO Ti_2Ni	ZONA INTERMETÁLICO Ti_2Ni
	1	2
%wt Ti	61.12	61.59
%wt Ni	38.88	38.41

- **T sinterización = 1100 °C**

En las imágenes se ve mucho intermetálico, zonas blancas, mientras que las zonas grises es Ti- α . No hay mucha diferencia con el material sinterizado a 1000 °C, pero bien es cierto que aunque aparezcan las mismas fases éstas son más abundantes y gruesas. También presenta grandes poros de forma redondeada y profundos que son producto de la formación de fase líquida durante la sinterización, hecho que no era apreciable en el análisis térmico de este material. A la vista de las imágenes se puede decir que el níquel difunde durante la sinterización y es utilizado en su totalidad para la formación de intermetálico.

En los análisis realizados en las zonas blancas de la microestructura, los resultados obtenidos concluyen con la misma respuesta que a 1000 °C, se trata del intermetálico Ti₂Ni.

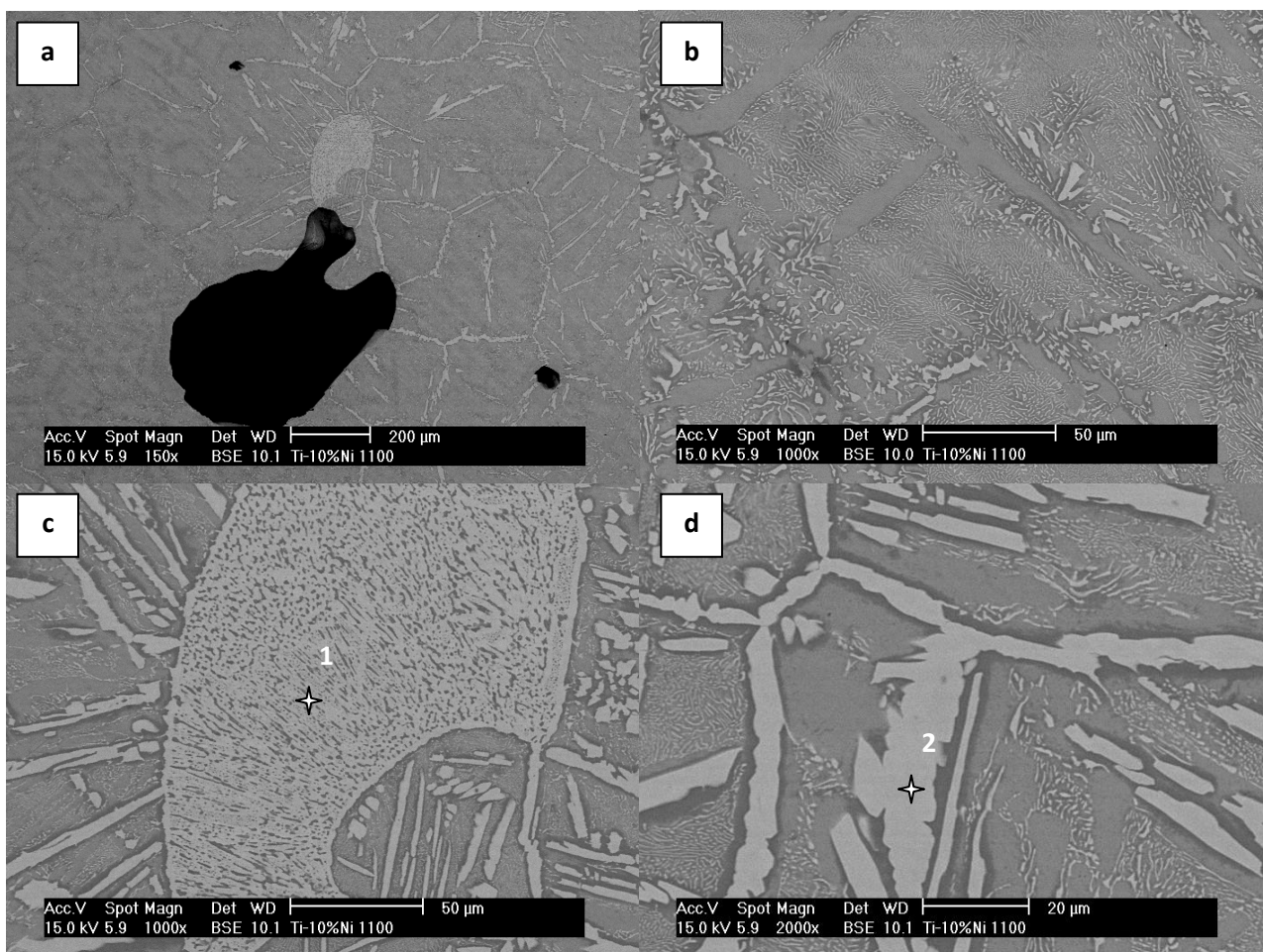


Fig. 4.14. Imágenes de la microestructura del material Ti-10%Ni sinterizado a 1100 °C durante una hora, detalles de BSE de poro debido a la formación de fase líquida (a), imagen general de la microestructura (b), gran zona de intermetálico (c) con zonas de análisis marcadas y detalle del intermetálico (d).

Tabla 4.7. Datos de análisis de la muestra Ti-10%Ni a 1100 °C.

	ZONA INTERMETÁLICO Ti ₂ Ni 1	ZONA INTERMETÁLICO Ti ₂ Ni 2
%wt Ti	62,38	61,51
%wt Ni	37,62	38,49

4.3.2 Ti-15%wtNi

- **T sinterización = 1000 °C**

Sigue apareciendo intermetálico pero aquí más abundante en la microestructura y más heterogéneo debido a errores en la homogeneización del polvo. Parece que hay menos porosidad, es decir, no hay poros tan grandes como los que se han visto en las muestras que contienen 10% de níquel, se perciben poros pequeños propios del efecto Kinkerdall.

Los análisis vuelven a confirmar que la zona blanca de análisis es intermetálico y el análisis realizado en la zona gris en este caso señala la presencia de níquel, la razón de este contenido en níquel es que al partir de polvo mezclado y teniendo en cuenta los errores resultantes de este proceso, las proporciones de los aleantes están desplazadas y por eso no son exactas en toda la probeta, en ciertas zonas la difusión del níquel puede haberse saturado quedando de esta manera presente.

Tabla 4.8. Datos de análisis de la muestra Ti-15%Ni a 1000 °C.

	ZONA INTERMETÁLICO Ti ₂ Ni 1	ZONA GRIS 2
%wt Ti	60,38	90,98
%wt Ni	39,62	9,02

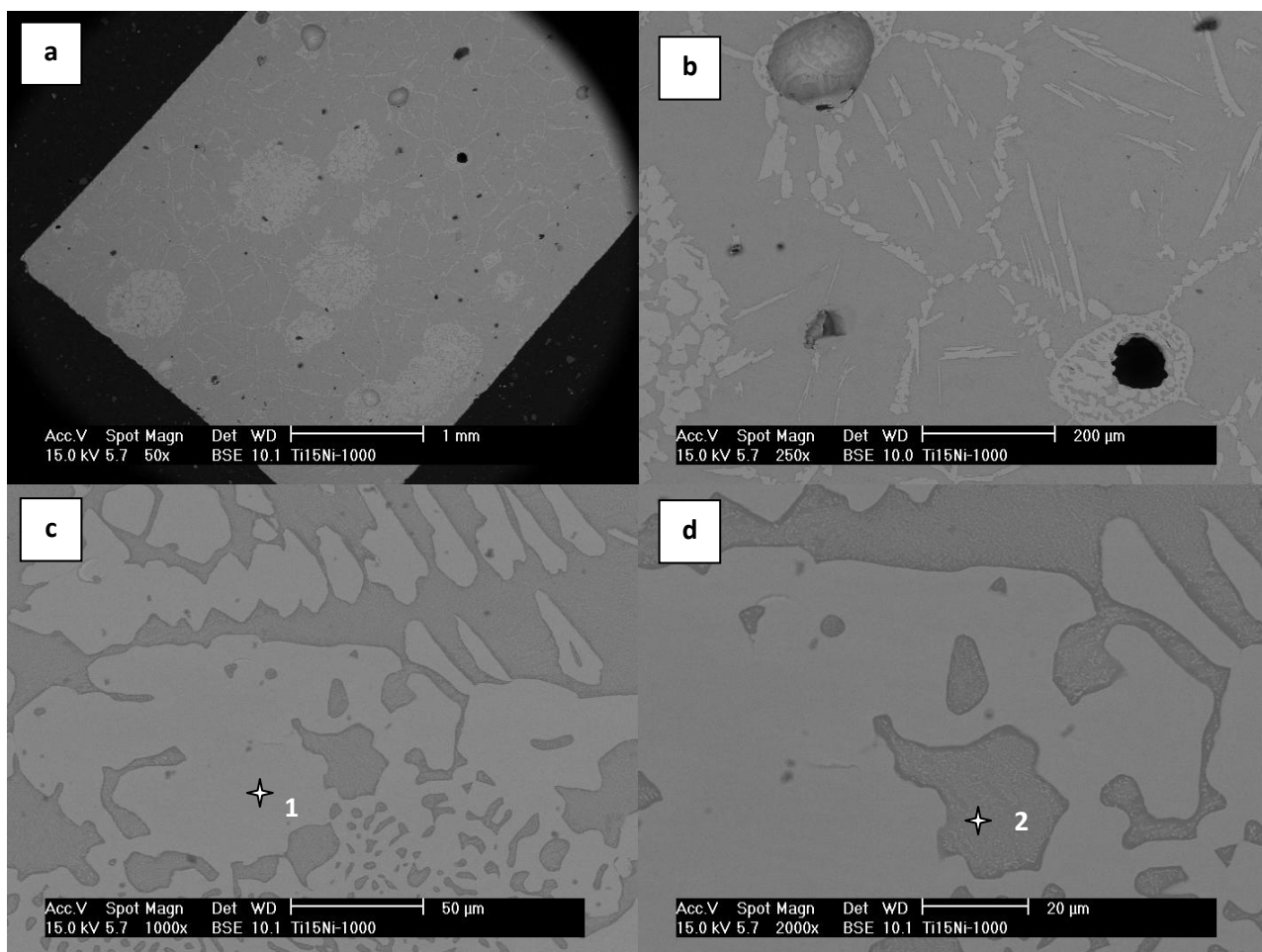


Fig. 4.15. Imágenes de la microestructura del material Ti-15%Ni sinterizado a 1000 °C durante una hora, imagen general de la microestructura(a), intermetálico en el borde de gran (b), gran zona de intermetálico (c) y pequeña isla de titanio con zona de análisis marcada (d).

- **T sinterización = 1100 °C**

Para este material llama la atención la interacción de las bolas de circona con el material, como ya se señaló anteriormente, debido a la formación de demasiada fase líquida las mencionadas bolas quedaron embebidas dentro del material fundido. Se puede ver que alrededor de ellas hay una intercara oscura y que el análisis confirma que es titanio, parece que actúa como una barrera de difusión.

Otra razón que reafirma la convicción de que ha habido más fase líquida es la presencia de grandes huecos formados por solidificación.

Las zonas más negras que se ven alrededor del intermetálico que parece un sombreado, es efecto del pulido.

PROYECTO FIN DE CARRERA: ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE LA FASE LÍQUIDA EN ALEACIONES Ti-Ni OBTENIDAS POR PULVIMETALURGIA

Se sigue formando Ti_2Ni en el borde de grano y todo sigue la misma tendencia que en los materiales anteriores pero presenta un aspecto más abundante o exagerado.

Tabla 4.9. Datos de análisis de la muestra Ti-15%Ni a 1100 °C.

	INTERCARA BOLA	ZONA INTERMETÁLICO Ti_2Ni
	1	2
%wt Ti	100,00	61,90
%wt Ni	-	38,10

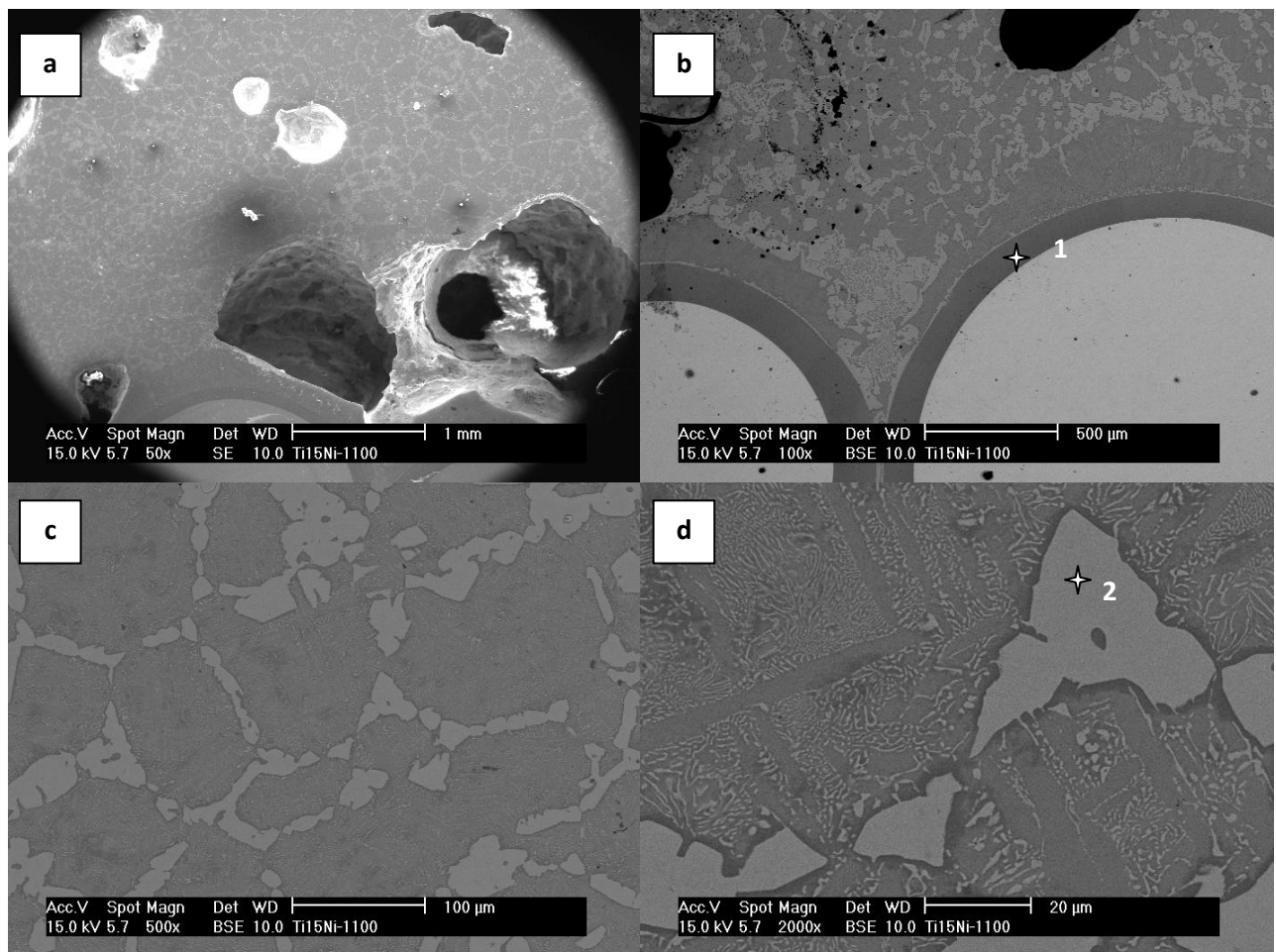


Fig. 4.16. Imágenes de la microestructura del material Ti-15%Ni sinterizado a 1100 °C durante una hora, imagen de poro grande(a), interacción con las bolas de zircona (b), intermetálico en el borde de grano (c) y (d)

4.3.3 TiH_2 -10%wtNi

- T sinterización = 1000 °C

A pesar de que sigue habiendo porosidad parece que es algo menor aunque sí que son de gran tamaño debido a la formación de fase líquida. Es más heterogéneo, tiene acumulaciones de intermetálico, pero puede ser debido a errores en la homogeneización del polvo.

Según los análisis, que en la Fig. 4.17 están marcados la zona de medida, nos confirma la presencia del intermetálico Ti_2Ni .

Es una microestructura parecida a la resultante del material Ti-10%Ni a las mismas condiciones de sinteración.

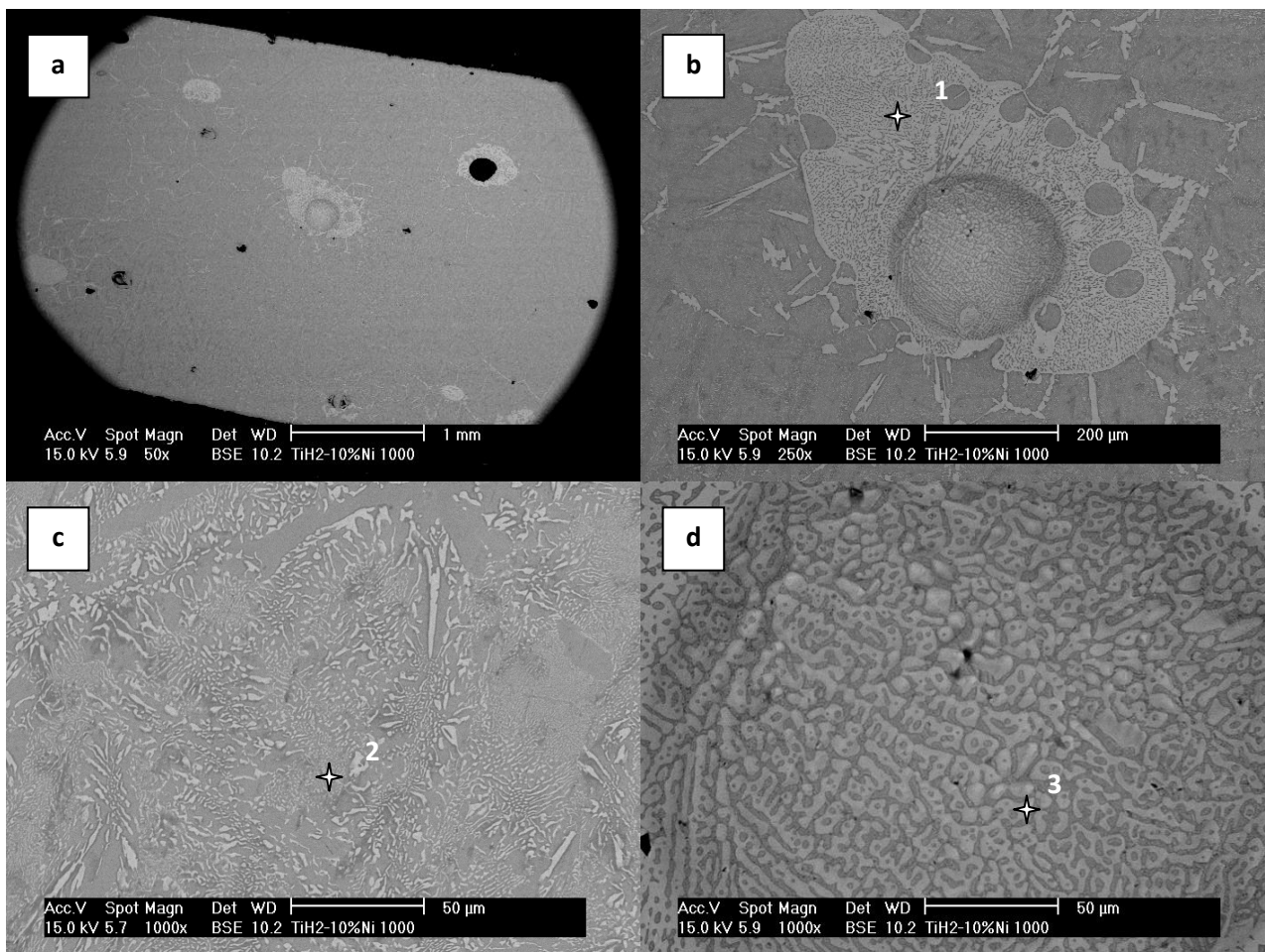


Fig. 4.17. Imágenes de la microestructura del material TiH_2 -10%Ni sinterizado a 1000 °C durante una hora, imagen general de la microestructura (a), poro donde ha habido formación de fase líquida (b), distribución del intermetálico (c) y detalle del interior del poro de la imagen c (d).

Tabla 4.10. Datos de análisis de la muestra a partir de TiH_2 -10%Ni a 1000 °C.

	ZONA INTERMETÁLICO 1	ZONA INTERMETÁLICO 2	INTERIOR PORO 3
%wt Ti	61,54	67,94	89,37
%wt Ni	38,46	32,96	10,63

- **T sinterización = 1100 °C**

En general presenta muchos poros, menos acumulaciones de intermetálico, pero éstos son más gruesos. Parece más homogeneizado y el tamaño de los poros mencionados es grande debido a la formación de fase líquida. Es posible que al aumentar la temperatura de sinterización le haya dado más tiempo a homogeneizarse.

Se realizó análisis en la zona sin poros y se comprueba que se mantiene la composición de 90%wt de titanio y 10%wt de níquel sin aparecer hidrógeno, por lo que el proceso de dehidrogenización se ha completado (Tabla 4.11).

Se tiene $\text{Ti}'\text{-}\alpha + \text{Ti}_2\text{Ni}$, lo que por ahora está siendo la tónica general, con lo que el uso de hidruro de titanio, según lo visto en las micrografías, no supone cambios de gran calado más que disminución de acumulaciones de intermetálico en cuanto al análisis microestructural.

Tabla 4.11. Datos de análisis de la muestra a partir de TiH_2 -10%Ni a 1100 °C.

	ZONA GRIS Imagen d
%wt Ti	89,37
%wt Ni	10,63

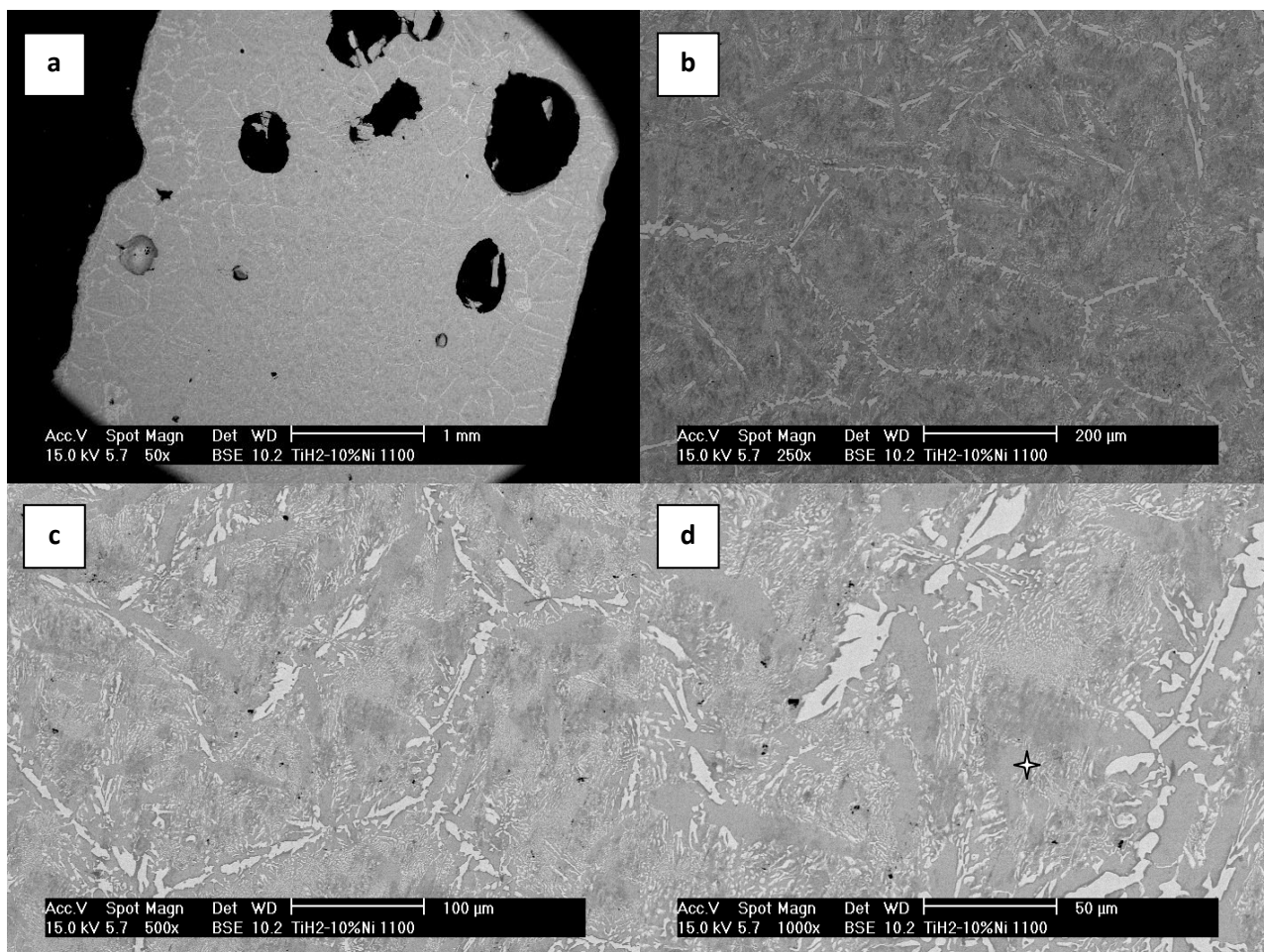


Fig. 4.18. Imágenes de la microestructura del material TiH₂-10%Ni sinterizado a 1100 °C durante una hora, imagen general de la microestructura(a), intermetálico en borde de grano (b), distribución del intermetálico (c) y (d) con zona de análisis marcada.

4.3.4 TiH₂-15%wtNi

- **T sinterización = 1000 °C**

Es muy heterogéneo, el níquel no se ha dispersado bien y hay muchas acumulaciones de intermetálico.

Se observa como en parte de la superficie parece que ha precipitado lo que parece Ti₂Ni y lo que el análisis confirma, Tabla 4.12, es que se trata de precipitado de carburos.

Hay poros muy grandes por la formación de fase líquida y el rechupe que se produce cuando esta solidifica, resultan difíciles de cerrar durante la sinterización.

Tabla 4.12. Datos de análisis de la muestra TiH₂-15%Ni a 1000 °C.

	Imagen b	Imagen d
%wt Ti	83,40	61,90
%wt Ni	10,42	38,10
%wt C	6,18	-

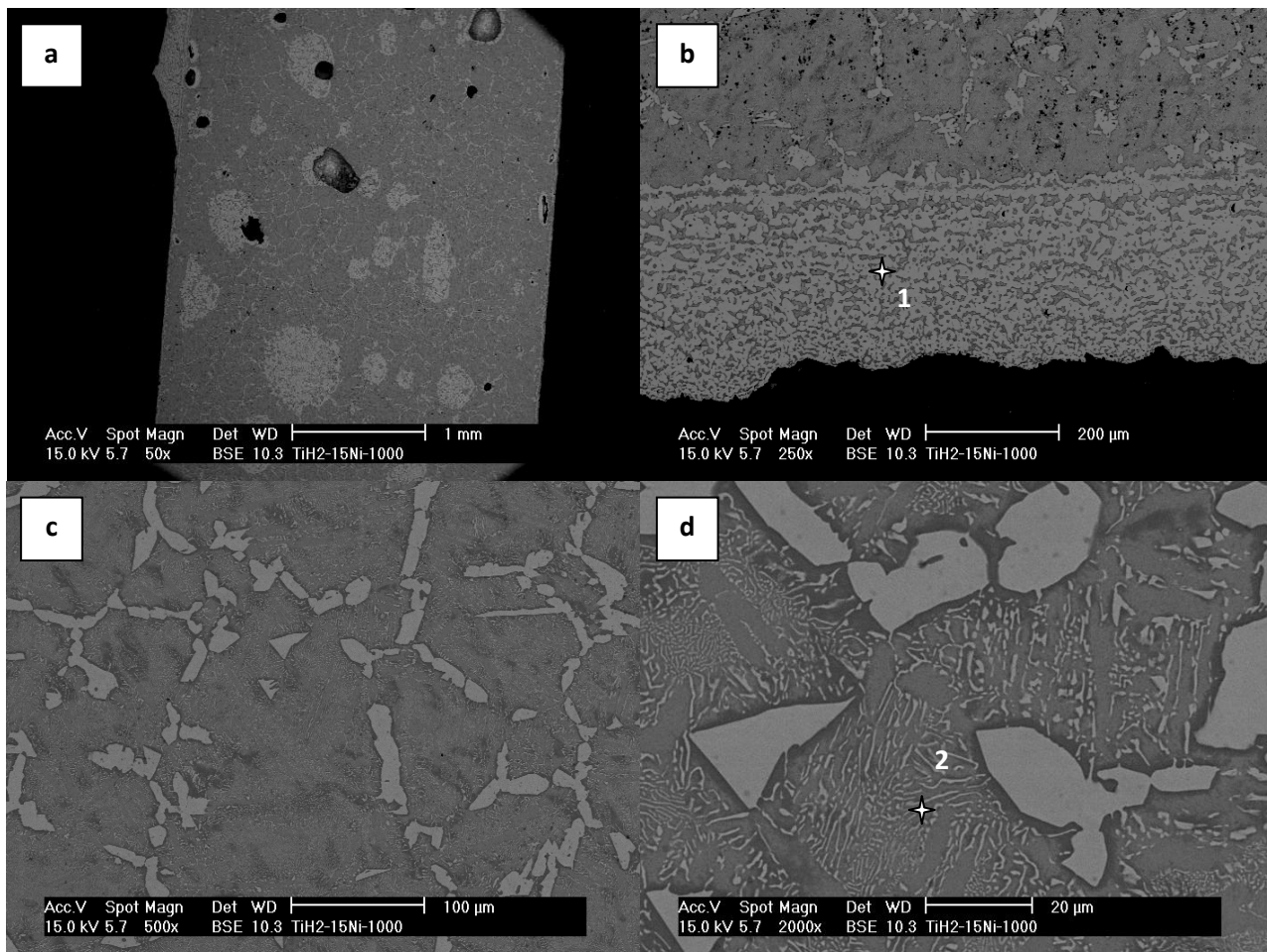


Fig. 4.19. Imágenes de la microestructura del material TiH₂-15%Ni sinterizado a 1000 °C durante una hora, imagen general de la microestructura(a), precipitación de carburos en la superficie (b), distribución del intermetálico (c) y (d) con zonas de análisis marcadas.

- **T sinterización = 1100 °C**

Llama otra vez la atención la interacción de las bolas de circona con el material, como ya se señaló anteriormente y de igual manera que pasó con Ti-15%Ni, debido a la formación de demasiada fase líquida las bolas quedaron embebidas en la probeta. Se puede ver que alrededor de ellas hay una intercara oscura, el análisis confirma que es titanio (Tabla 4.13), actúa como barrera de difusión.

PROYECTO FIN DE CARRERA: ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE LA FASE LÍQUIDA EN ALEACIONES Ti-Ni OBTENIDAS POR PULVIMETALURGIA

Se sigue formando Ti_2Ni en el borde de grano y todo sigue la misma tendencia pero a la vista parece más abundante. Continúa la presencia de grandes poros.

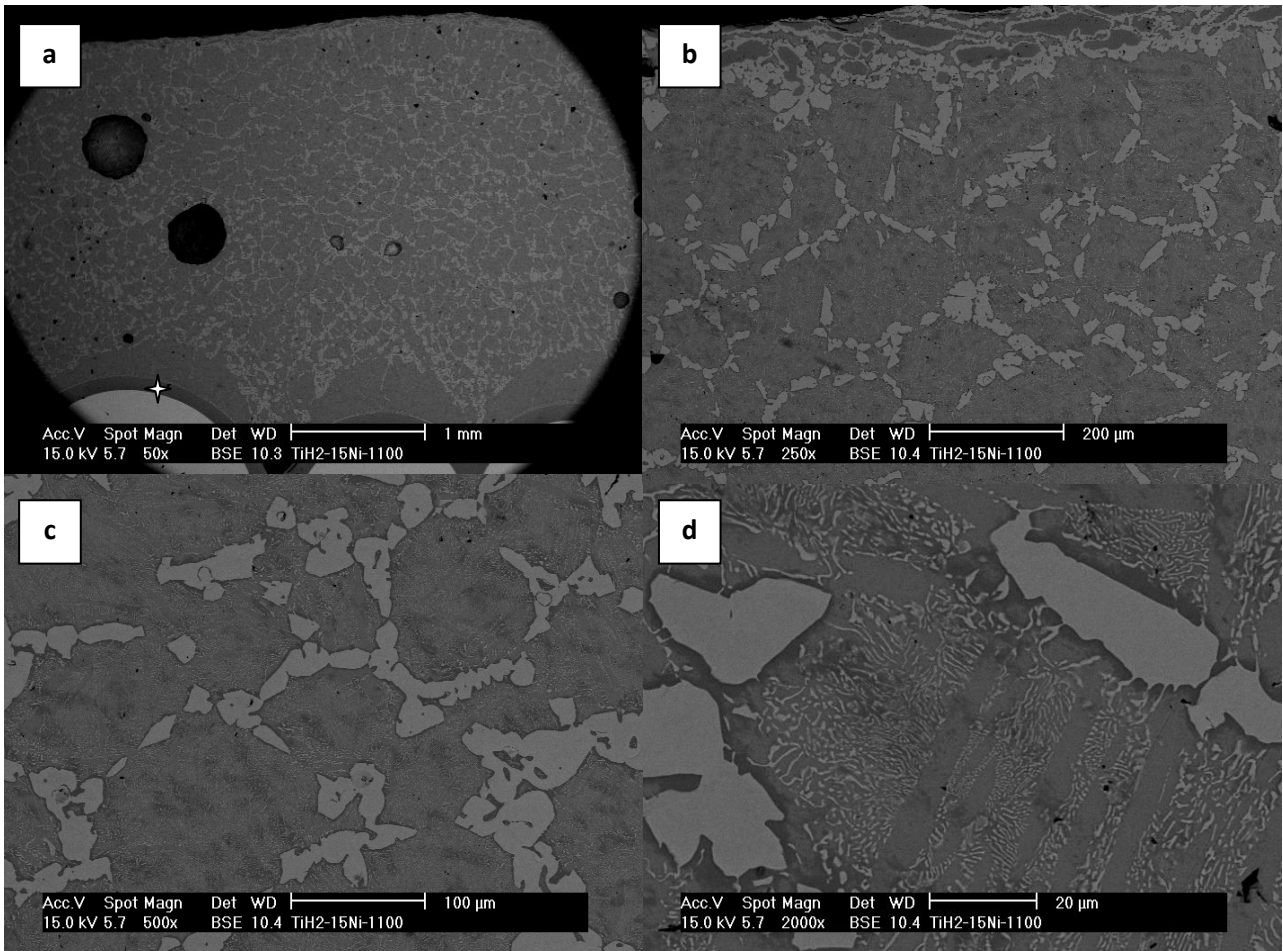


Fig. 4.20. Imágenes de la microestructura del material TiH_2 -15%Ni sinterizado a 1100 °C durante una hora, imagen general de la microestructura(a), detalle de intermetálico en la superficie (b), distribución del intermetálico (c) y (d) con zonas de análisis marcadas.

Tabla 4.13. Datos de análisis de la muestra a partir de TiH_2 -15%Ni a 1100 °C.

	INTERCARA BOLA
	Imagen a
%wt Ti	100,00
%wt Ni	-

4.4 Análisis por difracción de Rayos X, DRX

4.4.1 Ti-10%wtNi

En Fig.4.21 se muestran los difractogramas obtenidos para los materiales Ti-10%Ni sinterizados a 1000 y 1100 °C. Para las dos situaciones ensayadas se han identificado claramente todos los picos de difracción, correspondientes a la fase α del titanio, así como el intermetálico Ti_2Ni y algo de nitruro de titanio.

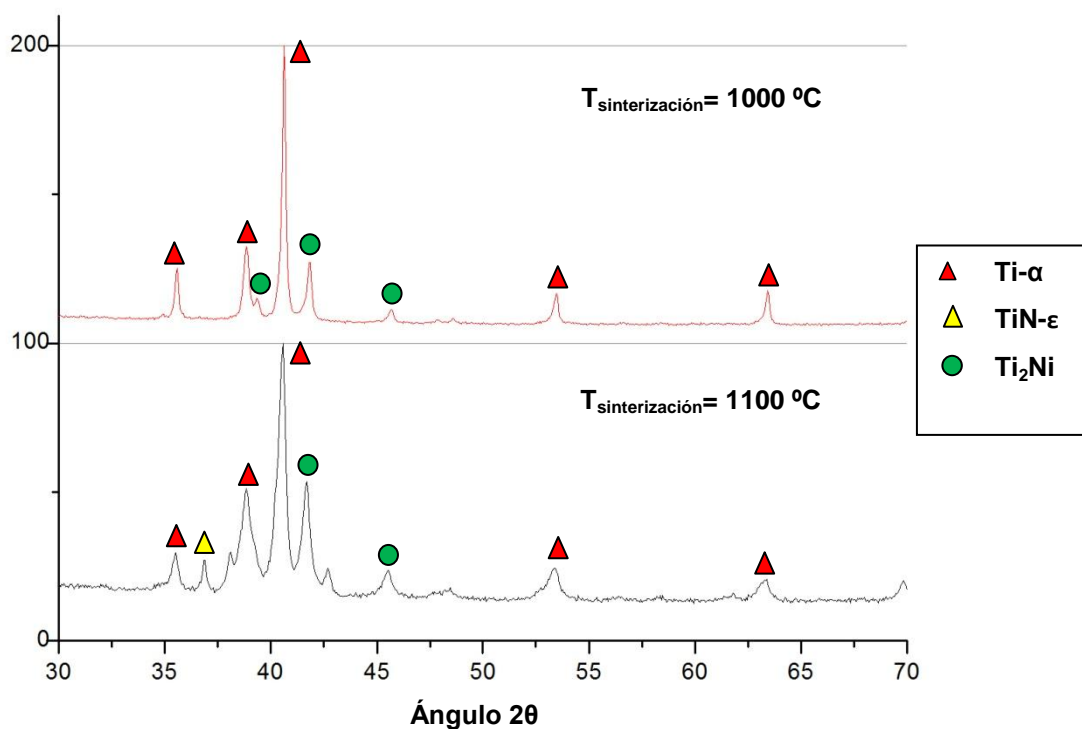


Fig. 4.21: Difractograma del material Ti-10%Ni a temperatura de sinterización de 1000 °C y 1100°C.

4.4.2 Ti-15%wtNi

Los difractogramas correspondientes a los materiales Ti-15%Ni correspondientes a las temperaturas de sinterización, 1000 y 1100 °C, se muestran en Fig.4.22.

Se observan los mismos picos de difracción que en los materiales Ti-10%Ni, correspondientes a las fases α del titanio y el intermetálico Ti_2Ni . Coincidiendo con el análisis térmico y micrográfico.

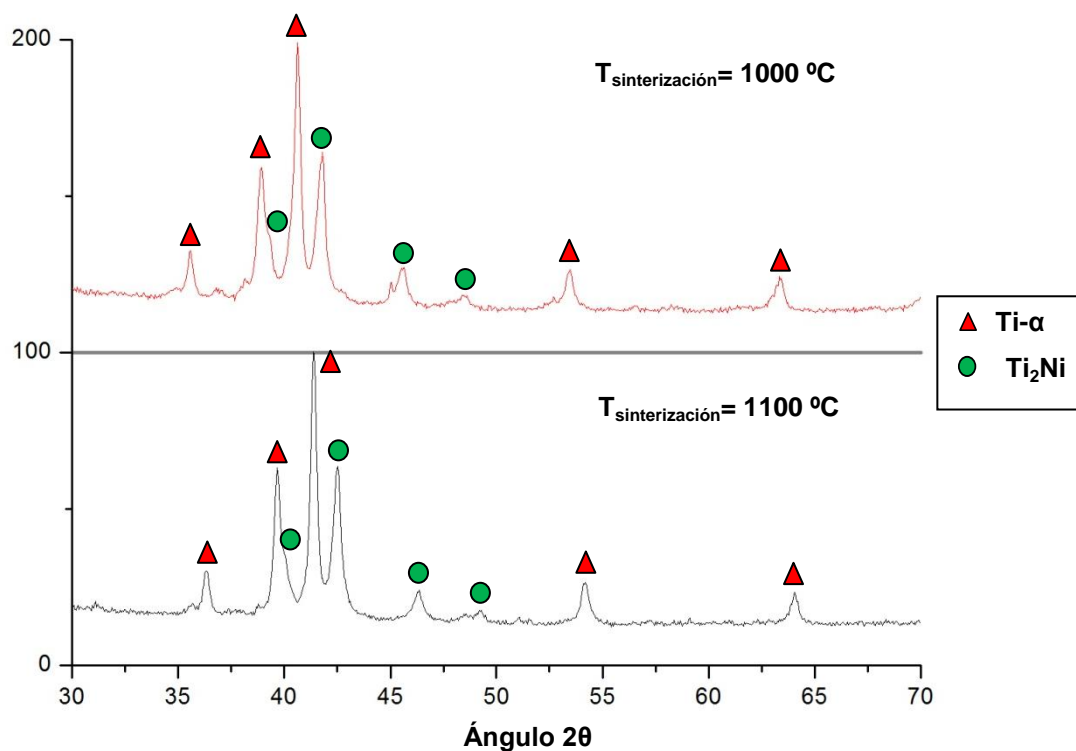


Fig. 4.22: Difractograma del material Ti-15%Ni a una temperatura de sinterización de 1000 y 1100°C.

4.4.3 TiH₂-10%wtNi

En Fig.4.23, se muestra los difractogramas obtenidos para los materiales de partida TiH₂-10%Ni sinterizados a 1100 y 1000 °C respectivamente.

Para ambas situaciones se han identificado claramente todos los picos de difracción, correspondientes a las fases α del titanio e intermetálico. Ya no se detecta la fase β del titanio, debe de haberse transformado totalmente en la fase α .

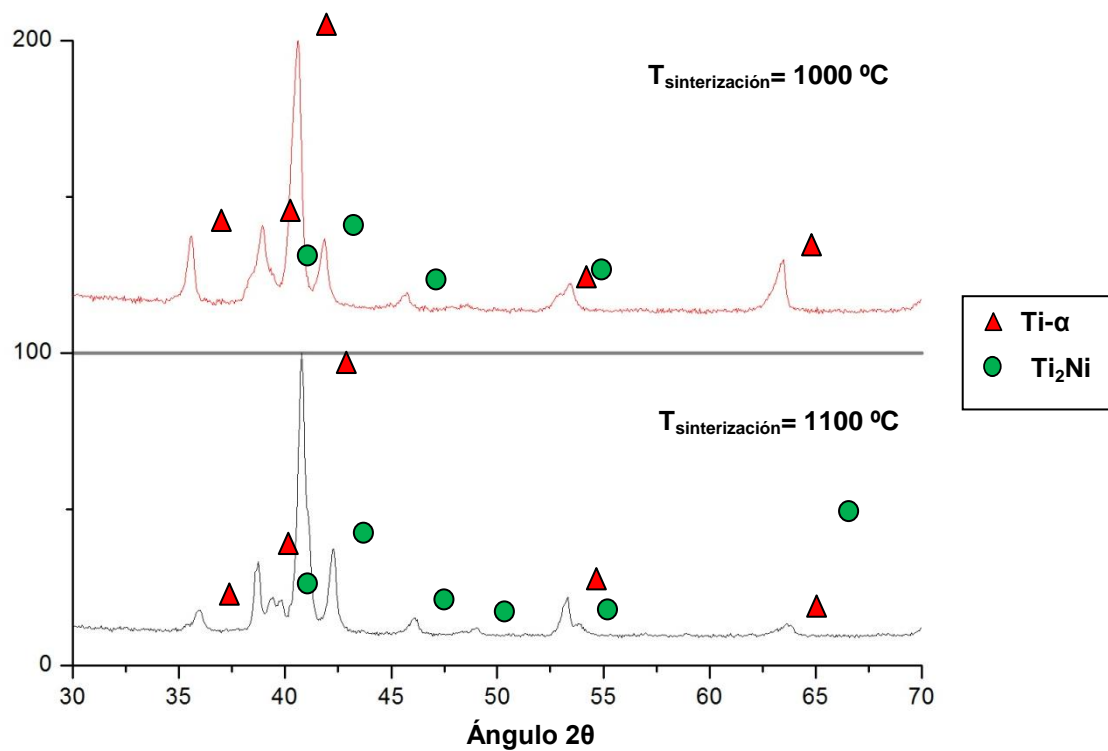


Fig. 4.23: Difractograma del material de partida $\text{TiH}_2\text{-10\%Ni}$ a temperaturas de sinterización de 1000 y 1100 °C.

4.4.4 $\text{TiH}_2\text{-15\%wtNi}$

Los difractogramas correspondientes a los materiales de partida $\text{TiH}_2\text{-15\%Ni}$ correspondientes a las temperaturas de sinterización, 1100 y 1000 °C, se muestran en Fig.4.24.

Se observan los mismos picos de difracción que en los materiales $\text{TiH}_2\text{-10\%Ni}$, correspondientes a las fases α del titanio y el intermetálico Ti_2Ni . En este material tampoco se detecta níquel.

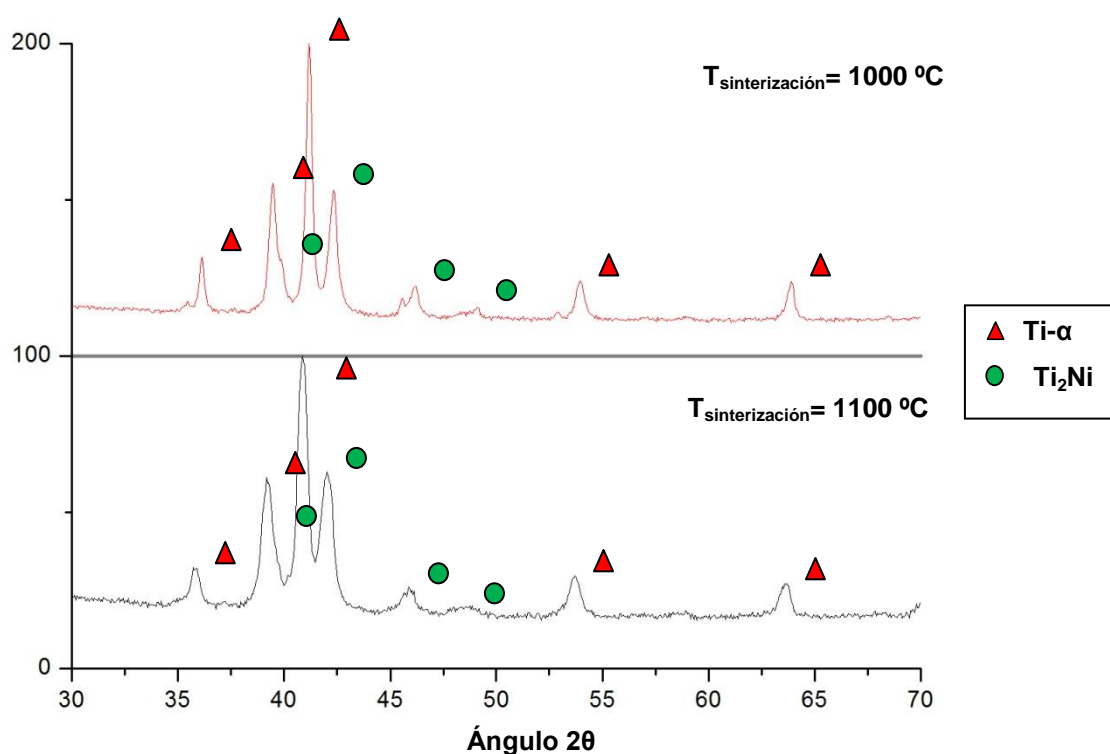


Fig. 4.24: Difractograma del material de partida TiH₂-15%Ni a una temperatura de sinterización de 1000 y 1100 °C.

4.5 Análisis por microdureza

El análisis de microdureza se ha realizado para poder identificar las fases resultantes de la microestructura por tanto se ha medido del titanio- α y del intermetálico Ti₂Ni, realizando cinco medidas en cada ensayo.

La dureza está muy relacionada con el contenido en oxígeno y en el titanio no se desean altos contenidos de oxígeno porque éste aunque aumenta la dureza lo fragiliza estabilizando la fase de titanio α con lo que el comportamiento a fatiga es peor y esta es una propiedad crítica para las aplicaciones del titanio.

A primera vista la dureza aumenta a mayor temperatura de sinterización de forma general. Los valores obtenidos de los ensayos están dentro de rango donde la diferencia entre ellos no es importante aún así con el uso del hidruro se obtienen mejores resultados a 1100 °C (Fig. 4.25) a pesar de que como se ha visto en la variación másica es cuando que más oxígeno se pierde por lo que este aumento de dureza es debido a la disminución de la porosidad que conlleva aumento en la densidad y con ella en la dureza.

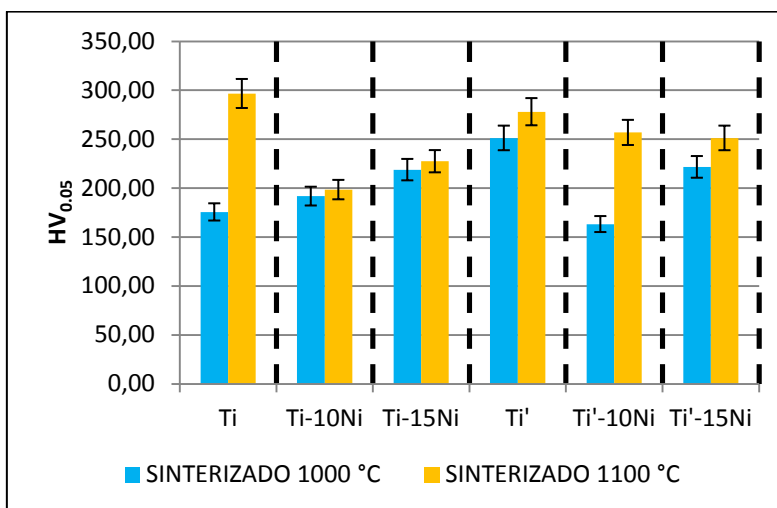


Fig. 4.25: Representación gráfica de la dureza, HV 0,05, de la fase titanio en los materiales estudiados.

También se ha medido la dureza del intermetálico resultante y presente en todos los materiales y situaciones estudiadas, Ti₂Ni. En la Fig. 4.26 se observa la comparación de los resultados obtenidos en una gráfica. En este análisis no participan ni el titanio elemental ni el hidruro de titanio ya que sólo presentan una fase.

La diferencia más relevante se da en el material Ti-10%Ni ya que los valores obtenidos son bastante menores que el resto de los que se puede decir que se mantienen en un mismo valor, 700-800 HV_{0.05}. Observando que para este caso discordante cuando la temperatura de sinterización es 1100 °C se aprecia una subida considerable de la dureza con lo que se podría decir que a más temperatura de sinterización mejores resultados en la dureza que es lo que ocurre para todos los materiales.

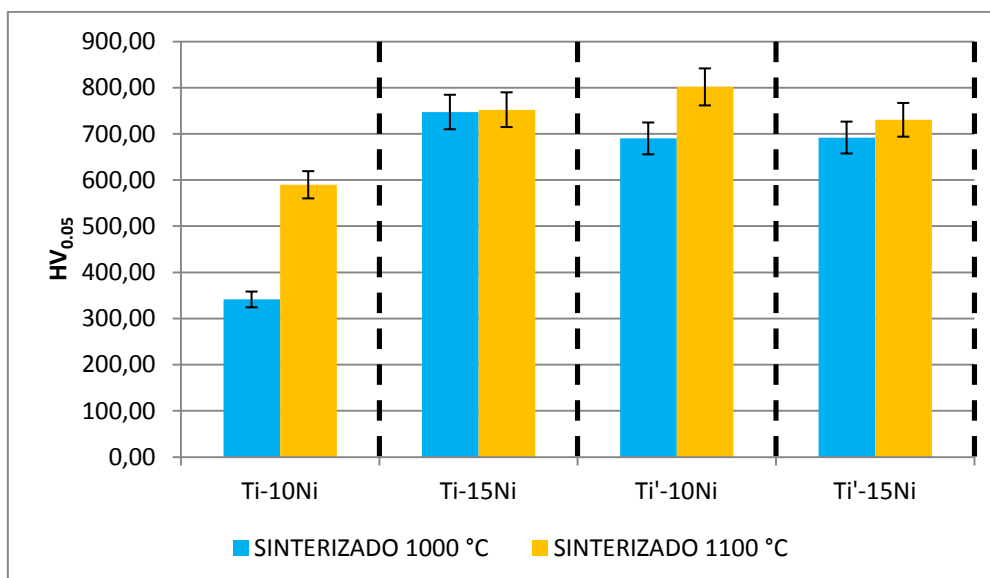


Fig. 4.26: Representación gráfica de la dureza, HV 0,05, del Ti₂Ni medida en el microdurómetro.

5. CONCLUSIONES

El desarrollo de este proyecto plantea el estudio del titanio producido por pulvimetalurgia con la introducción de fase líquida mediante la adición níquel, se han estudiado las condiciones de sinterización como polvo de partida Ti elemental e hidruro de titanio (TiH_2) y se han caracterizado los materiales obtenidos.

Las conclusiones obtenidas en las etapas de procesado y en la caracterización de los materiales, se exponen a continuación.

- Respecto a la formación de fase líquida, se ha comprobado que sí se produce y que depende de la cantidad de níquel añadido tal como se esperaba por el diagrama de fases, a mayor contenido de aleante y mayor temperatura de sinterización más fase líquida se forma. Se ha visto que con un 15% en peso de níquel la dilatación que se produce en el compacto en el momento en que tiene lugar la formación de fase líquida, no existe la posibilidad de compensarla con la contracción que tiene lugar durante la sinterización isoterma obteniendo la pérdida total de la estabilidad dimensional llegando a fundir a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, con lo que se puede fijar como límite estas condiciones de trabajo y composición. Con el 10% en peso de níquel no ha ocurrido esto, obteniendo buenos resultados de densidad ($4,24\text{ g/cm}^3$) y estabilidad dimensional para las dos temperaturas de sinterización estudiadas.
- En las dos aleaciones estudiadas, Ti-10%Ni y Ti-15%Ni, obtenidas tanto a partir de polvo de Ti elemental (Ti45) como a partir de hidruro de titanio, se observa la formación de intermetálico Ti_2Ni y no se observa la aparición de fase beta. Este compuesto ha sido identificado mediante DRX, EDS y medidas de microdureza, cuyos valores son superiores a la fase matriz de Ti- α . El intermetálico aparece en bode de grano y en estructuras eutécticas formadas por Ti- α y Ti_2Ni . La aparición de estas estructuras suele estar acompañada de que puede ser producto de distintos factores:
 - o La distinta velocidad de difusión que tienen los átomos de titanio y níquel, conocido como Efecto Kirkendall.
 - o La densificación del material sinterizado que se relaciona, entre otras cosas, con el efecto de capilaridad que ocurre al formarse la fase líquida.
 - o La contracción por rechupe al solidificar un exceso de fase líquida.
- El uso de TiH_2 ha supuesto una mejora en la compresibilidad en comparación con el polvo de titanio Ti45 que por ser esférico y de tamaño de partícula más pequeño ($45\mu\text{m}$) ha resultado muy difícil su compactación. Sin embargo el hidruro ya que es irregular y frágil ha permitido obtener compactos en verde más densos y de mayor

resistencia. Tras la sinterización, los materiales obtenidos a partir de hidruro de titanio presentan menor porosidad y mayor densidad, por tanto, además de mayores variaciones dimensionales debido a la dehidrogenización que ha jugado un papel muy importante en la sinterización.

- El uso de Ni como aleante parece una vía prometedora para la obtención de aleaciones de Ti a baja temperatura de sinterización y por tanto, promoviendo la reducción de costes de procesamiento.

6. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

Tras el estudio de las propiedades de los distintos materiales diseñados en este proyecto, surgen nuevas vías de investigación y desarrollo a partir de las cuales se podría obtener más información sobre aleaciones de titanio procesado por vía pulvimetalúrgica con la introducción de fase líquida:

- Estudio de la formación y crecimiento del intermetálico Ti_2Ni a distintas temperaturas, para poder llegar a conocer los parámetros que lo controlan y así poder evitar o disminuir su aparición durante la sinterización. Estudiar la posibilidad de introducir aleantes que controlen la formación de intermetálico mediante simulación termodinámica (ThermoCalc). Una posibilidad podría ser la adición de Ni y Fe, ambos elementos betágenos.
- Estudiar el efecto de diferentes tratamientos térmicos para provocar la disolución y reprecipitación del intermetálico de forma más homogénea ó la obtención de fases más duras a partir del uso de velocidades de enfriamiento más altas.
- Estudio de la interacción del TiH_2 con el Ni aleante para diseñar las etapas de sinterización mediante control de la dehidruración y difusión del Ni en Ti.
- Medida de propiedades mecánicas (dureza, resistencia a tracción), comportamiento a corrosión y a desgaste de los materiales densos y homogéneos para su comparación con materiales comerciales.

7. REFERENCIAS

- 1 F.H.Froes. "Titanium powder metallurgy: A review-Part I. Advanced materials & processes. Vol. 170 (9), p. 16-22, 2012.
- 2 P.G.Esteban, L.Bolzoni, E.M. Ruiz-Navas and E. Gordo. "Introducción al procesado pulvimetalurgico del titanio". Revista de metalurgia. Vol. 47, p. 169-187, 2010.
- 3 Summary of Emerging Titanium Cost Reduction Technologies. A Study Performed for US Department of Energy and Oak Ridge National Laboratory. Subcontract 4000023694, Vancouver, WA 98664, USA: EHKTechnologies, 2004.
- 4 D.M.Bowden,W.H.Peter. "Near-net shape fabrication using low cost titanium alloy powders, final technical report, DE-EE0003480, 2012.
- 5 B.E.Hurless and F.H.Froes. "Lowering the cost of Ti". The Amptiac quarterly.Vol.6 (2), p. 1-23, 2010.
- 6 C. A. Lavender, Low-cost titanium evaluation, In: F. P. Report, editor, Automotive Lightweighting Materials: Contractor: Pacific Northwest national laboratory, 2004.
- 7 J.F.Shackelford. "Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros". Pearson educación, S.A., p. 401-406, 2010.
- 8 D. M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thompsen, Titanium in medicine: Materials Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications: Springer, 2001.
- 9 G. Lütjering, J. C. Williams, Titanium. Engineering Materials and Processes, Berlin-Heidelberg: Springer, 2003
- 10 R.Boyer, G. Welsch, E. W. Collings, Materials Properties Handbook: Titanium Alloys: ASM-International, 1998.
- 11 C. Leyens, M. Peters, Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications: Wiley-VCH, 2003.
- 12 R. I. Jaffee, The Physical Metallurgy of Titanium Alloys, Progress in Metal Physics, 1958, vol.7, pp.65-163.
- 13 H.Sibum, V.Gúther, O.Roidl, F.Habashi, and H.-U. Wolf. "Titanium, titanium alloys, and titanium compounds". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-CHV, 2002.
- 14 V.A.Joshi. "Titanium Alloys: an atlas of structures and fracture features". Boca Raton FL (US): CRC Press, Taylor & Francis, 2006.
- 15 G. Lütjering, J. C. Williams, Titanium. Engineering Materials and Processes, Berlin-Heidelberg: Springer, 2003
- 16 S. J. Gerdemann, Titanium process technologies, Advanced materials & processes,

- 2001, vol.159, pp.41-43.
- 17 W.J. Kroll, Trans. Am. Electrochem. Soc. 78, pág 35-47, 1940.
- 18 P.G.Esteban, L.Bolzoni, E.M. Ruiz-Navas and E. Gordo. "Introducción al procesado pulvimetalurgico del titanio". Revista de metalurgia. Vol. 47, p. 169-187, 2010.
- 19 Y. Kosaka, S.P. Fox, K. Faller, S.H. Reichman y D. Tilly, Symposium on Cost ffordable Titanium, TMS Annual Meeting, Charlotte, North Carolina, EE.UU., 2004, F.H. Froes, M. Ashraf Imam, and Derek Fray (Eds.), EE.UU
- 20 F. H. Froes, D. Eylon, Powder-Metallurgy of Titanium-Alloys, International Materials Reviews, 1990, vol.35, pp.162-182.
- 21 ASM Metals Handbook Ninth Edition: Powder Metallurgy, 1988.
- 22 O. M. Ivasishin, V. M. Anokhin, A. N. Demidik, D. G. Savvakín, Cost-effective blended elemental powder metallurgy of titanium alloys for transportation application, Development in Light Metals, vol. 188, 2000, pp.55-61.
- 23 N. Merlo y F. Arenas. SINTERIZACIÓN y DESARROLLO MICROESTRUCTURAL DE ALEACIONES INTERMETÁLICAS DE TITANIO. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, Vol. 20, N°1, 2000, 67-73
- 24 E. Nyberg, M. Miller, K. Simmons, K. S. Weil, Manufacturers 'need better quality titanium PM powders', Metal Powder Report, 2005, vol.60, pp.8-13.
- 25 C.G.McCracken, C.Motchenbacher and D.P.Barbis. "Review of Titanium powderproduction methods". International journal of powder metallurgy. Vol. 46 (5), p. 19-26, 2010.
- 26 J.W.Kroll. "How commercial titanium and zirconium were born". Journal of the franklin institute. Vol. 260 (3), p. 179-183, 1998.
- 27 McCracken, C., *Production of fine titanium powders via the hydrid-dehydride (HDH) process*. PIM International, 2008. 2(2): p. 55-57.
- 28 O.M. Ivasishin, D. Eylon, V.I. Bondarchuk, D.G. Savvakín, Defect and Diffusion Forum, 277 (2008) 177-185.
- 29 A.J. Heidloff, J.R. Rieken, I.E. Anderson, D. Byrd, J. Sears, M. Glynn, R.M. Ward, JOM, 62 (2010) 35-41.
- 30 H.T. Wang, M. Lefler, Z.Z. Fang, T. Lei, S.M. Fang, J.M. Zhang, Q. Zhao, Key Engineering Materials, 436 (2010) 157-163.
- 31 T. Saito, H. Takamiya, T. Furuta, Thermomechanical properties of P/M [beta] titanium metal matrix composite, Materials Science and Engineering A, 1998, vol.243, pp.273-278.
- 32 Youseffi, M., S.C. Mitchell, A.S. Wronski, and A. Cias, Powder Metallurgy, 2000, pp. 353-358.
- 33 Youseffi, M. and K.Y. Chong, Powder Metallurgy, 2003, pp. 30-38.
- 34 R.I. Jaffee, H.R. Ogden y D.J. Maykuth, Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng. 188 (1950) pp, 1.261-1.266.
- 35 C. Yuyong, X. Shulong, T. Jing, K. Fantao y W. Huiguang, International Technology

- and Innovation Conference, ITIC 2006, Section I: Advanced Manufacturing Technology, Hangzhou, The Institution of Engineering and Technology (Eds.), China, 2006, pp. 439-442.
- 36 R.I. Jaffee e I. E. Campbell, Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng. 185 (1949) 646-654.
- 37 M. Hagiwara y S. Emura, Mat. Sci. Eng. A 352 (2003) 85-92.
- 38 S. Abkowitz, S.M. Abkowitz, H. Fisher y P.J. Schwartz, Jom 56 (5) (2004) 37-41.
- 39 F. González. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ACEROS INOXIDABLES LIBRES DE NÍQUEL MEDIANTE ALEACIÓN MECÁNICA PARA SU USO COMO BIOMATERIALES. Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Escuela de Ingenierías Industriales – Universidad de Valladolid. 2005
- 40 ASM Handbook Committee. (1998). ASM Handbook Volume 7: Powder Metal Technologies and Applications.
- 41 German, R., *Liquid Phase Sintering*. Plenum Press: New York. 1985, p. 1-10.
- 42 C.H.Smith and N.J.Grant.” Consolidation of a solidified titanium alloys by hot isostatic pressing”. Materials science and engineering. Vol. 89, p. 103-117, 1987.
- 43 G. Wegmann, R. Gerling, F.-P. Schimansky, H. Clemens, A. Bartels, High-temperature mechanical properties of hot isostatically pressed and forged gamma titanium aluminide alloy powder, Intermetallics, 2002, vol.10, pp.511-517.
- 44 D.Eylon, F.H.Sam Froes and R.W.Gardiner. “Developments in titanium alloy casting technology”. Journal of metals. Vol. 35, p. 35-47, 1983
- 45 German, R., *Liquid Phase Sintering*. Plenum Press: New York. 1985, p. 1-10.
- 46 German, R., P. Suri, and S. Park, Journal of Materials Science, 2009, pp.: 1-39.
- 47 Gang Chen, Powder metallurgical titanium alloys (TiNi and Ti-6Al-4V): injection moulding, press-and-sinter, and hot pressing. *Department of Chemical and Materials Engineering The University of Auckland New Zealand 2014*.
- 48 Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys: ASM International, 1987.
- 49 Y. Kosaka, S. P. Fox, K. Faller, S. H. Reichman, Properties and processing of TIMETAL LCB, Journal of Materials Engineering and Performance, 2005, vol.14, pp.792-798.
- 50 H. Hotta, M. Abe, T. Kuji, H. Uchida, Synthesis of Ti-Fe alloys by mechanical alloying, Journal of Alloys and Compounds, 2007, vol.439, pp.221-226.
- 51 K. Majima, T. Isons, K. Shoji, Effect of (α + β) Quenching on the Mechanical Properties of Sintered Ti-Fe Binary Alloys., Japan society of powder and Powder Metallurgy, 1987, vol.34 pp.349-354.
- 52 S. N. Mandzhgaladze, E. A. Margiani, D. N. Pirtskhalava, M. P. Mikaberidze, T. T. Nartova, N. A. Zuykova, Corrosion-Resistance and Polarization Properties of Ti-Fe Alloys, Russian Metallurgy, 1978, pp.156-159.
- 53 R. J. Van Thyne, H. D. Kessler, H. M., The systems Titanium-Chromium and Titanium-Iron, Transactions of American Society for Metals, 1952, vol.44, pp.974-989.
- 54 K. Majima, T. Isono, K. Shouji, Effect of heat treatment on the sintered Ti-Fe alloys

- Sintering 87, 1987, vol.1, pp.599-604.
- 55 F. C. Holden, H. R. Ogden, R. I. Jaffee, Heat Treatment and Mechanical Properties of Ti-Fe Alloys, Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1956, vol.206, pp.521-528.
- 56 P.G.Esteban, Diseño y procesado por vía pulvimetalúrgica convencional de aleaciones de Ti de bajo coste. DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA, UC3M, 2009
- 57 O. M. Ivasishin, Cost-effective manufacturing of titanium parts with powder metallurgy approach, Materials Forum 2005, vol.29, pp.1-8.
- 58 F. Sun, K. O. O. Yu, Development of cost effective blended elemental powder metallurgy Ti alloys, Innovations in Titanium Technology, 2007, pp.19-27.
- 59 Y. Liu, L. F. Chen, H. P. Tang, C. T. Liu, B. Liu, B. Y. Huang, Design of powder metallurgy titanium alloys and composites, Materials Science and Engineering: A, 2006, vol.418, pp.25-35.
- 60 *Ti-Matrix composites*, Adv. Mats., (1995), pp. 21-23.
- 61 Francisco Javier Melero Columbrí, Materiales y procesos avanzados: materiales de alta tecnología. Editorial CSIC - CSIC Press, 1993, pp. 48-50
- 62 N. Merlo y F. Arenas. SINTERIZACIÓN y DESARROLLO MICROESTRUCTURAL DE ALEACIONES INTERMETÁLICAS DE TITANIO. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, Vol. 20, N°1, 2000, pp. 67-73
- 63 M.J.Donachie. "Titanium. A technical guide", USA: ASM International, 1988.
- 64 G.Lütjering and J.C.Williams. Titanium. Engineering Materials and processes, 2nd edition, Springer -Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- 65 K. OTSUKA, X. REN. "Martensitic transformations in nonferrous shape memory alloys". Materials Science and Engineering 273-275, (1999)
- 66 Hung-Wei Liu, D. Paul Bishop, Kevin P. Plucknett. A comparison of Ti-Ni and Ti-SN binary Alloys processed using powder metallurgy. *Materials Science & Engineering A*, 2005
- 67 *Materials Letters*, Vol. 61, B. B. Panigrahi, 'Sintering behaviour of Ti-2Ni and Ti-5Ni elemental powders', pp. 152-155 (2007)
- 68 F. Froes, D. Eylon. Int. Mats. Rev., 35 (3), (1990), p.162.
- 69 N. Zhang, J. Khosrovabadi and B. Lindenhovious, Mats. Sci.&Eng. Vol A 150. N°2, (1992).
- 70 H. Liu, P. He, J.C. Feng, J. Cao, International Journal of Hydrogen Energy, 34 (2009) pp. 3018-3025
- 71 S. Wu, X. Liu, K.W.K. Yeung, T. Hu, Z. Xu, J.C.Y. Chung, P.K. Chu, Acta Biomaterialia, 7 (2011) pp. 1387-1397.
- 72 Gang Chen, A Powder metallurgical titanium alloys (TiNi and Ti-6Al-4V): injection moulding, press-and-sinter, and hot pressing. Department of Chemical and Materials Engineering The University of Auckland.2014

- 73 O.M. Ivasishin, D. Eylon, V.I. Bondarchuk, D.G. Savvakín, Defect and Diffusion Forum, 277, 2008, pp. 177-185.
- 74 H. Wang, Z.Z. Fang, P. SUN, International Journal of Powder Metallurgy 46, 2010, pp. 45-57.
- 75 A.J. Heidloff, J.R. Rieken, I.E. Anderson, D. Byrd, J. Sears, M. Glynn, R.M. Ward, JOM, 62 (2010) pp. 35-41.
- 76 ASTM B 923, "Standard test method for metal powder skeletal density by helium or nitrogen picnometry", 2002.
- 77 UNE-EN 24492:1999 - Polvos metálicos, con exclusión de los polvos para metal duro. Determinación de la variación dimensional asociada con la compactación y sinterización. (ISO 4492:1985). 1999.
- 78 ASTM E 1409, "Standard Test Method for determination of oxygen in titanium and titanium alloys by the inert gas fusion technique", 1997.
- 79 ASTM E 1937, "Standard Test Method for Determination of Nitrogen in Titanium and Titanium Alloys by the Inert Gas Fusion Technique", 1997
- 80 LECO Corporation, "LECO TC-500 Nitrogen/Oxygen Determination Instruction Manual", 2001
- 81 LECO Corporation, "Oxygen and Nitrogen Determination - Inert Gas Fusion Instruments", 2007
- 82 ASTM B 933, "Standard Test Method for Microindentation Hardness of Powder Metallurgy (P/M) Materials", 2009
- 83 Hung-Wei Liu, D. Paul Bishop, Kevin P. Plucknett, "A comparison of Ti-Ni and Ti-SN binary Alloys processed using powder metallurgy", 2015.
- 84 German, R., "Liquid Phase Sintering". Plenum Press: New York. 1985, p. 1-10.
- 85 Bhupendra Sharma, Sanjay Kumar Vajpai, Kei Ameyama, " Microstructure and properties of beta Ti-Nb alloy prepared by powder metallurgy route using titanium hydride powder", 2016.
- 86 E. L. Semenova and N. Yu. Krendelsberger, "Alloy Structures of the Ti-Ni-Ru System in the Ti-TiNi-TiRu Composition Range", 2001.
- 87 Gang Chen, "Powder metallurgical titanium alloys (TiNi and Ti-6Al-4V): injection moulding, press-and-sinter, and hot pressing", 2014.
- 88 Gang Chen, Klaus-Dieter Liss y Peng Cao, "An a situ study of NiTi powder sintering using neutron diffraction", 2015.